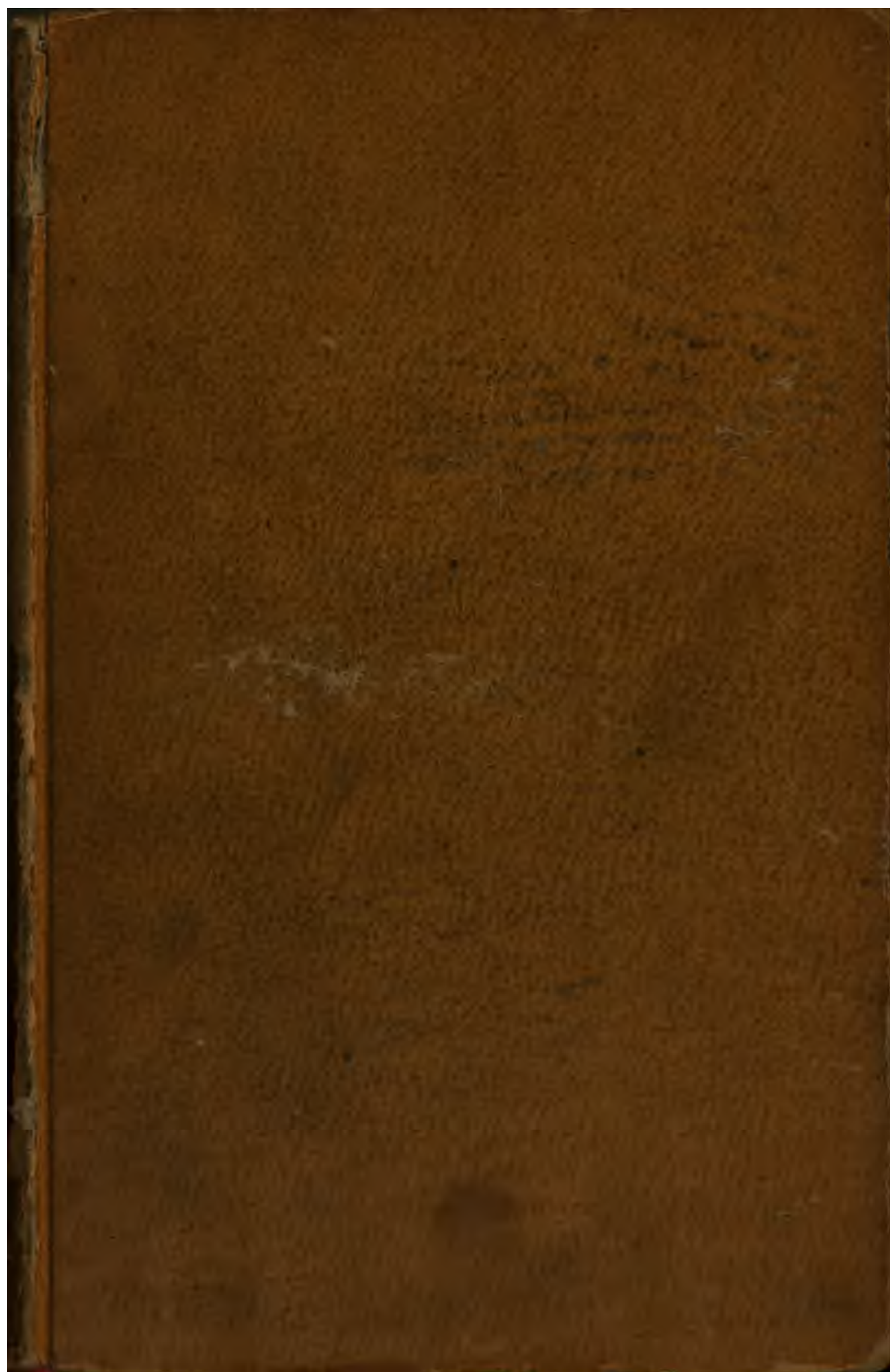



SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868

Jahres-Bericht

über

die Fortschritte

der

C h e m i e;

nach **Berzelius'** Tode

fortgesetzt von

L. Svanberg.

Eingereicht an die schwedische Akademie der Wissenschaften den 31. März 1850.

Dreissigster Jahrgang.

Tübingen,
Laupp'sche Buchhandlung.
1851.

Inhalt.

Unorganische Chemie.

Pflanzenchemie.

Thierchemie.

Unorganische Chemie.

Elektrochemische Theorie

Becquerel[1]) hat in einer etwas kritischen Abhandlung über die elektrochemische Theorie seine Ansichten von dieser vorgelegt. In der vorangeschickten Geschichte der Entstehung dieser Theorie begeht er jedoch den Fehler, dass er Berzelius bloss das Verdienst einräumt, nur eine Idee weiter verfolgt und in die Wissenschaft eingeführt zu haben, welche zuerst von Davy ausgesprochen worden sey, weil er es dabei unbeachtet gelassen hat, dass der Grundgedanke dazu von Berzelius schon in seiner „*Abhandlung über den Galvanismus*, Stockholm 1802," aufgestellt worden ist. Gestützt auf spätere Aeusserungen von Berzelius stellt er dann die Ansicht auf, dass die Ideen desselben über die katalytische Kraft mit denen desselben über die elektrochemische Theorie in einem solchen Zusammenhange ständen, dass Berzelius diese gewiss nicht für die seinige würde erkennen wollen, am allerwenigsten nicht, nachdem die Beiträge, welche in den letzteren Jahren im Bereiche der Electricität für sie gewonnen worden sind, hinzugekommen seyen. Becquerel schliesst mit der Bemerkung: "dass ihm kein einziger Versuch bekannt sey, welcher zu der

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXVII, 5.

Annahme berechtige, dass die Atome einen präexistirenden elektrischen Zustand besässen, welcher die chemische Wirksamkeit derselben verursache, und dass dieser Zustand noch weniger als in einer Polarität bestehend angesehen werden könne, durch welche die chemischen Wirkungen hervorgerufen würden. Im Uebrigen ist die Abhandlung von der Art, dass kein Auszug daraus gemacht werden kann.

Bestimmung der Atomgewichtszahlen.

Einbrodt[1]) hat die Unrichtigkeiten darzulegen gesucht, welche dadurch entstehen, dass man bei der Bestimmung der Atomgewichte die Zahlen der einzelnen Versuche berechnet und aus den so erhaltenen Zahlen ein Mittel nimmt, aber die Zahlen verwirft, welche etwas mehr davon abweichen. Er hält es dagegen für richtiger, dass man zuerst die procentische Zusammensetzung der analysirten Körper berechnet, und aus dieser dann erst das Atomgewicht ableitet. Die von ihm angeführten Beispiele betreffen die Berechnungen der Atomgewichte für Stickstoff und für Blei. Auf den Grund der Versuche von Berzelius berechnet Einbrodt das Atomgewicht des Bleis auf diese Weise zu 1294,224, während Berzelius diese Zahl zu 1294,645 berechnet hat.

In einer Abhandlung, welche sich mit Correctionen für die Berechnungsweise der Atomgewichte von Körpern beschäftigt, hätte man erwarten sollen, dass alle damit verbundenen und bekannten Umstände berücksichtigt worden seyen; da aber Einbrodt weder Correctionen über die gemachten Wägungen für den luftleeren Raum noch über das Stimmrecht der gewogenen Körper nach ihren ungleichen absoluten Quantitäten u. s. w. in Betracht gezogen hat, so scheint

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 281.

es mir, dass der von ihm mitgetheilte Beitrag zu der Atomtheorie nicht dem entspricht, was man jetzt zu erwarten berechtigt ist. Ausserdem sind die Correctionen, welche nach allen diesen Ursachen und Einflüssen gemacht werden können, von geringerer Bedeutung im Vergleich zu denen, welche man gewöhnlich an den Methoden machen kann, die zur Bestimmung der Atomzahl angewandt werden. Soll ein Atomgewicht mit äusserster Genauigkeit bestimmt werden, so muss dieses, so weit wie möglich und so weit Methoden ausgedacht werden können, nach zwei guten und in sofern verschiedenen Methoden geschehen, dass, wenn man die Ursachen der Fehler aufsucht und bei der einen Methode es wahrscheinlich findet, dass sie eine höhere Zahl als die wahre giebt, die zweite Methode vielmehr die Wahrscheinlichkeit einschliesst, dass sie eine niedrigere Zahl liefert. Soll z. B. das Atomgewicht eines Metalls bestimmt werden, welches beim Behandeln mit Salpetersäure ein Oxyd bildet, das durch Wasserstoffgas wieder zu Metall reducirt werden kann, so hat man in mehreren Fällen (aus Gründen, welche ich jedoch hier nicht anführen zu müssen glaube) bei der Oxydation eine Zahl zu erwarten, die wahrscheinlich höher als die wahre ist, wogegen bei der Reduction ein umgekehrtes Resultat erhalten wird. Die Correction, welche also erhalten wird, ist häufigst von einem grösseren Einfluss, wie die, welche durch Einbrodt's Berechnungsweise gewonnen wird. Allerdings giebt es wenige Fälle, wo solche sich einander wechselseitig controlirende Methoden ausgedacht werden können, aber es sind doch einige möglich, und deshalb muss dem Aufsuchen solcher Methoden um so viel mehr Aufmerksamkeit geschenkt werden.

Siedepunkt organischer Verbindungen.

In Bezug auf die von Pierre[1]) ausgeführten Versuche über die Siedepunkte, specifischen Gewichte, Ausdehnungen u. s. w. gewisser chemischer Verbindungen hat Miller[2]) zu erforschen gesucht, ob das von Kopp aufgestellte Gesetz, nach welchem sich der Siedepunkt organischer Verbindungen für jedes darin eintretende Atom von C^2H^2 um 19°C erhöhen soll, richtig ist, und er ist dabei zu einem verneinenden Resultat gekommen. Ausser der Berechnung von Aequivalent-Volumen einiger Verbindungen legt Miller auch noch gewisse andere Vergleichungen zwischen den erhaltenen Zahlen vor, worauf ich jedoch hier nur hinweisen kann, da von ihm noch keine allgemeine Schlüsse daraus haben gezogen werden können.

Nomenclatur für die Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform.

Laurent[3]) hat in einigen seiner Abhandlungen einige neue Benennungen in die Wissenschaft eingeführt, anderen bisher gebräuchlichen eine andere Bedeutung gegeben, als sie bisher hatten, so dass man bei der Anwendung dieser Worte einen genauen Unterschied machen muss, ob sie von Laurent oder von anderen französischen Chemikern gebraucht worden sind. Ich will daher hier seine Definitionen anführen.

Unter *Dimorphismus* und *Isodimorphismus* versteht Laurent zwei einander sehr nahe verwandte Formen, ungeachtet diese zwei verschiedenen Krystallsystemen angehören. Wenn zwei verschiedene Körper von analoger Zusammensetzung, z. B. $C^{20}H^8$ +

---

1) Jahresbericht XXVIII, 1.

2) Chem. Soc. An. J. I, 363.

3) Revue scientif. XXXIV. (Gerhardt, Compt. rend., 1849. p. 270).

Cl^4; $C^{20}H^7Cl + Cl^4$, $C^{20}H^5Br^3 + Br^4$, in ungleichen Systemen krystallisiren, während sie doch eine gewisse Verwandtschaft mit einander haben, so nennt er sie *paramorph*. Wenn analog zusammengesetzte Körper in Formen krystallisiren, welche mehrere gleiche Winkel haben, während andere Winkel davon verschieden sind, mögen die Formen einerlei oder verschiedenen Krystallsystemen angehören, so nennt er diese Körper *hemimorph*. *Isomeromorphismus* [1]) findet dagegen, so weit ich es aufzufassen vermag, zwischen verschiedenen chemischen Zusammensetzungen statt, wenn die Atome ungeachtet ihrer ungleichen chemischen Natur solche Verbindungen eingehen, worin ihre Anzahl gleich gross ist und die Verbindungsart eine analoge Natur beibehält.

Isomorphe Verbindungen.

Indem H. Rose [2]) an die bewiesene Thatsache erinnert, dass $\acute{C}u$, $\acute{A}g$ und $\acute{P}b$ im Mineralreiche nicht allein isomorph sondern auch isodimorph sind, bemerkt er den sonderbaren Umstand, dass $Na\ddot{\bar{N}}$ und $\acute{A}g^3\overset{'''}{S}b$ in der Form des Kalkspaths krystallisiren, während $K\ddot{\bar{N}}$ und $(\acute{C}u + 2\acute{P}b)^3\overset{'''}{S}b$ in der des Arragonits anschiessen. Rose [3]) hat ferner die Metalle untersucht, welche in dem rhomboedrischen System krystallisiren, und er hat gezeigt, dass dahin Osmium, Iridium, Arsenik, Tellur, Antimon, Wismuth und Palladium gehören. Da Iridium und wahrscheinlich auch Palladium dimorph sind, so vermuthet Rose, dass alle übrigen Metalle, sowohl rhomboedrische als octaedrische, isodimorph sind. Zugleich weist er

---

1) Revue scientif. XXXIV (Gerhardt, Compt. rend. 1849, p. 308).

2) Poggend. Ann. LXXVI, 291.

3) Das. LXXVII, 143.

auf die Uebereinstimmung in der Form hin, welche zwischen den rhomboedrischen Metallen und den Oxyden stattfindet, welche aus 2 Atomen Radical und 3 Atomen Sauerstoff bestehen, als Corund u. s. w.

Chemische Nomenklatur.

Reinsch[1]) hat in Bezug auf eine von Wittstein[2]) herausgegebene kleine Schrift seine Ansichten über die gegenwärtige chemische Nomenclatur mitgetheilt und er hat darin gewisse Veränderungen gemacht, welche seiner Meinung nach angenommen werden müssen. Er verwirft Laurents Nomenclatur für die Verbindungen, worin, wie z. B. im Naphtalin, ein Theil des Wasserstoffs, wie man dies nennt, gegen Chlor ausgewechselt worden ist, und für welche Laurent durch Veränderung des Vokals in der Endsilbe die eigenthümlichen Namen Chloronaphtalas, Chloronaphtales, Chloronaphtalis, Chloronaphtalos und Chloronaphtalus bildet, und er schlägt dafür die Namen Chloronaphtein, Chloronaphtzwei, Chloronaphtdrei, Chloronaphtvier u. s. w. vor, je nachdem mehrere Doppelatome Wasserstoff darin gegen Chlor ausgewechselt worden sind. Anstatt der von Wittstein vorgeschlagenen Endigungen Oxad für die nach der Formel R^2O zusammengesetzten Oxyde, Oxed für die nach der Formel RO, Oxeid für die = R^2O^3, Oxid für die = RO^2, Oxod für die = RO^3 und Oxud für die = RO^4, schlägt Reinsch folgende Namen vor: Oxür für R^2O, Oxid für RO, Oxurid für R^2O^3, Oxydid für RO^2; aber für RO^3 und RO^4 sollen die bisher gebräuchlichen Namen bleiben. Die von Berzelius

1) Jahrb. für pract. Pharm. XVIII, 312.

2) Die chemische Nomenklatur von dem gegenwärtigen Standpunkte der Wissenschaft aus beurtheilt, nebst Vorschlägen zu einer möglichst einfachen und consequenten Durchführung derselben. München 1849.

für die Säurestufen des Schwefels vorgeschlagenen Namen: dithionige Säure, Pentathionsäure, Tetrathionsäure, schweflige Säure, Dithionsäure und Schwefelsäure sollen in $\frac{2}{2}$, $\frac{5}{5}$, $\frac{4}{5}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{2}{5}$ und $\frac{1}{3}$ Schwefelsäure verändert werden, worin die Zähler die Anzahl von Schwefelatomen und der Nenner die Anzahl von Sauerstoffatomen darin ausdrückt. Dann schlägt Reinsch vor, den Namen Ammoniak mit Ammon zu vertauschen, und anstatt Kali, Natron, Kalkerde, Baryterde u. s. w. die Namen Kaloid, Natriid, Calcid, Baryid einzuführen. In Betreff der organischen Verbindungsarten erwähnt er nur wenig.

Brieger[1]) hat ebenfalls einige seiner, die chemische Nomenclatur betreffenden Ideen mitgetheilt. Er missbilligt, gleich wie die meisten Chemiker, die von Gmelin gewählten Namen, als Kwakke für Hg, Krame für Cr, Ranse für U . . . ., Patan-Ejafen für $\dot{K}\dot{C}^2$, Atolan-Talmin-Ojafin-Weso für $\dot{N}H^4\dddot{S} + \ddot{A}l\dddot{S}^3 + 24\dot{H}$, u. s. w., aber er behandelt diesen Gegenstand nicht auf vollständigere Weise.

Man kann allerdings nur anerkennen, dass die Aufstellung einer zweckmässigen und consequenten Nomenclatur für die Chemie einen hohen Werth haben würde, aber man wird bei einem genaueren Nachdenken auch finden, dass eine solche schwieriger durchzuführen ist, als es beim Beginn scheinen möchte, hauptsächlich aus dem Grunde, dass man auf der einen Seite nicht vermeiden kann, den herrschenden theoretischen Ansichten dabei ein Stimmrecht zu gestatten, und weil auf der anderen Seite gerade diese dem Umstande ausgesetzt sind, dass sie in Folge genauerer und umfassenderer Untersuchungen in ihrer

1) Jahrb. für pract. Chem. XIX, 29.

innersten Bedeutung verändert werden müssen. Fügt man hier noch den Umstand hinzu, dass dabei eine gewisse Gleichheit für die verschiedenen Sprachen erstrebt werden muss, so vermehrt sich die Schwierigkeit so bedeutend, dass man hier, gleichwie in anderen Fällen, die Hoffnung aufgeben muss, mit einem Male gewaltsam zum Zweck zu gelangen, sondern vielmehr sich mit der Aussicht begnügen, dass man dabei, wie wenigstens in anderen Sachen, Schritt vor Schritt zu immer besseren kommen werde.

Bereitung des Sauerstoffgases. Poggendorff[1]) und Chevreul[2]) haben die Beobachtung gemacht, dass eine geringe Menge von Chlor in dem Sauerstoffgas eingemengt enthalten ist, welches durch Erhitzen des chlorsauren Kali's mit Braunstein oder Kupferoxyd entwickelt wird. Vogel[3]) hat bei der Anwendung von blossem chlorsaurem Kali dieselbe Bemerkung gemacht, und er vermuthet, dass das freigewordene Chlor von vorhandenem chlorigsaurem Kali herrührt, weshalb er empfiehlt, zur Darstellung von reinem Sauerstoffgas aus chlorsaurem Kali das anzuwendende Salz durch eine wiederholte Umkrystallisirung davon zu reinigen, und ausserdem das Gas vor dem Auffangen durch eine Lösung von Kali zu leiten.

Ozon. Schönbein[4]) hat das Ozon in seinen chemischen Verhältnissen mit Bleisuperoxyd verglichen, und gefunden, dass beide, wenn man sie mit organischen Farbstoffen und Wasser oder Alkohol schüttelt, die Farbstoffe zerstören, dass aber die Flüssigkeit, wenn

1) Poggend. Ann. LXXVII, 17.
2) Compt. rend. XXIX, 296.
3) Buchn. Repert. III, 145.
4) Poggend. Ann. LXXVIII, 162.

der Versuch mit Bleisuperoxyd geschieht, etwas Bleioxyd aufgelöst enthält. Das Ozon wird leicht durch Schütteln mit Kohle zerstört, und in gleicher Zeit wird auch Bleisuperoxyd durch diese zu Bleioxyd reducirt. Metallisches Zinn und Blei werden in Oxyde und Arsenik in Arseniksäure verwandelt, wenn man sie in Wasser mit Ozon oder Bleisuperoxyd schüttelt, wobei, wenn man Blei und Bleisuperoxyd anwendet, das auf doppelte Weise gebildete Bleioxyd sich mit Wasser zu einem krystallinischen und seideglänzenden Hydrat vereinigt. Durch hinreichend fortgesetztes Schütteln kann das Bleisuperoxyd vollkommen zu Oxyd reducirt werden, und das beste Mittel, um die völlige Reduction desselben zu erfahren, ist Guajac-Tinctur, welche, wenn noch unzersetztes Bleisuperoxyd vorhanden ist, eine blaue Farbe annimmt. Arsenik und arsenige Säure geben mit Ozon Arseniksäure, während sie bei der Behandlung mit Bleisuperoxyd basisches arseniksaures Bleioxyd liefern. Gleichwie es mit Ozon der Fall ist bekommt man auch Uebermangansäure aus Mangansuperoxyd, wenn man dieses mit Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure behandelt. Aber da die wasserhaltige Uebermangansäure nach Schönbein $= 2MnO^2 + 3HO^2$, das Salpetersäurehydrat $= NO^4 + HO^2$, das Schwefelsäurehydrat $= SO^2 + HO^2$, das salpetersaure Bleioxyd $= PbO^2 + NO^4$ und das schwefelsaure Bleioxyd $= PbO^2 + SO^2$ ist, so nimmt er an, dass sich $2MnO^2 + 3PbO^2$ umsetzen mit $3(NO^4 + HO^2)$ oder mit $3(SO^2 + HO^2)$, um $2MnO^2 + 3HO^2$ und ausserdem $3(PbO^2 + NO^4)$ oder $3(PbO^2 + SO^2)$ zu bilden, während dagegen die Erklärungen nach anderen theoretischen Ansichten darin bestehen, dass sich das Bleisuperoxyd zu Bleioxyd reducirt,

und dass der daraus austretende Sauerstoff Uebermangansäure mit dem Mangansuperoxyd hervorbringt. Behandelt man Bleisuperoxyd in der Wärme mit einem Ueberschuss von der Lösung von Manganchlorür oder von salpetersaurem Manganoxydul, so scheidet sich ein schwarzbraunes Pulver ab, welches mit Salzsäure reichlich Chlor entwickelt, und welches sowohl Mangan als auch Blei enthält, welche beiden Metalle aber in Betreff ihrer relativen Quantität so variiren können, dass Schönbein der Meinung ist, die Verbindung könne sowohl $MnO^2 + PbO^2$, d. h. mangansaures Bleioxyd als auch $2MnO^2 + 3PbO^2$, d. h. dem Uebermangansäurehydrat entsprechend zusammengesetzt seyn. Ozon und Bleisuperoxyd können die Oxydulsalze von Eisen und von Zinn in Oxydsalze verwandeln. — Der weisse Niederschlag, welcher beim Vermischen der luftfreien Lösungen von Kaliumeisencyanür und von schwefelsaurem Eisenoxydul entsteht, wird blau, sowohl beim Behandeln mit Ozon als auch mit Bleisuperoxyd. Indem nun Schönbein diese Uebereinstimmung in den Wirkungen von Ozon und von Bleisuperoxyd zusammenstellt, so glaubt er so viele redende Thatsachen für die ältere von Berzelius so lange vertheidigte Ansicht über die Natur der Salzsäure zu erkennen, dass er sich offen für dieselbe erklärt, in Folge dessen er sowohl im Chlor als auch in den übrigen Salzbildern einen Gehalt an Sauerstoff annimmt.

Schönbein [1]), welcher mit der Annahme, dass Ozon ein Superoxyd von Wasserstoff sey, das nach Marignac's und De la Rive's Versuchen jetzt allgemein angenommene Resultat, wonach das Ozon

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXXII, 222.

nichts anderes als eine eigenthümliche Modification von Sauerstoff ist, lange Zeit bestritten, hat Versuche angestellt, um den Gehalt an Wasserstoff darin zu ermitteln, dadurch, dass er eine über Schwefelsäure getrocknete Ozon-haltige Luft durch Glühen zerstören und dann dieselbe durch ein gewogenes Rohr streichen liess, welches Bimssteinstücke enthielt, die mit Schwefelsäure durchfeuchtet waren, wobei er jedoch nicht die geringste Vermehrung des Gewichts durch aufgenommenes Wasser bemerken konnte. In Folge dieses Versuchs glaubt Schönbein zwar, dass dass das Ozon keinen Wasserstoff enthalte, aber er kann sich doch nicht mit der Ansicht vereinigen, dass das Ozon eine allotropische Modification von Sauerstoff sey, weil es ihm unbegreiflich erscheint, wie ein gasförmiger Körper zwei ungleiche Zustände haben könne. Seine Ansicht geht also dahin, dass die Natur des Ozons noch nicht erforscht sey. Schönbein bemerkt, dass alle Metalle, mit Ausnahme von Gold und Platin, sich durch Ozon sehr leicht in ihre höchsten Oxydationsstufen verwandeln, dass sich Silber am raschesten und Blei langsamer in Superoxyd dadurch verwandeln, und dass Eisen und Zink nur sehr langsam angegriffen werden. Metallisches Silber wird dabei an der Oberfläche schwarz, und die gebildete Haut kann dann leicht von dem darunter liegenden Metall abgelöst werden. Schönbein hat 10 Gran von diesem schwarzen Pulver dargestellt und gefunden, dass es einen metallischen Geschmack besitzt, Wasser eine alkalische Reaction ertheilt und mit Salzsäure Chlor entwickelt. Er fand darin 87 Procent Silber, was der Formel AgO^2 entspricht. Schönbein glaubt ferner, dass das Ozon auch Stickstoff zu Salpetersäure oxydiren könne, und dass es

in so fern die Ursache der zuweilen in der Atmosphäre vorkommenden Salpetersäure sey.

Osann [1]) hat den gelben Niederschlag untersucht, welchen ozonisirte Luft hervorbringt, wenn man sie in eine Lösung von Bleioxyd in Kalilauge einleitet. Er unterwarf davon 0,0661 Grammen einer Analyse und er fand darin 94,85 Procent metallisches Blei, so dass er mehr Blei enthält, als Bleioxyd, worin nämlich 92,86 Procent Blei vorkommen. Er hat ferner den schwarzen Niederschlag untersucht, welchen eine ozonhaltige Luft in einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd hervorbringt, indem er 0,1888 Grammen der Analyse unterwarf, durch welche sich der Gehalt an Silber zu 97,56 Procent herausstellte, welches Resultat fast vollständig der Formel Ag^5O entspricht. Späterhin [2]) hat er die Analyse dieses Silberniederschlags in einem grösseren Maassstabe wiederholt und darin 97,26 Procent Silber gefunden, was also mit dem ersten Resultat übereinstimmt. Um nun das Atomgewicht des Ozons zu bestimmen, geht er von der Annahme aus, dass der Bleiniederschlag aus 1 Atom Blei und 1 Atom Ozon, und der Silberniederschlag aus 2 Atomen Silber und 1 Atom Ozon zusammengesetzt sey, und er berechnet danach das Atomgewicht des Ozons aus dem Bleiniederschlag zu 70,4 und aus dem Silberniederschlag zu 76,25. In Folge dieses Resultats und des Umstandes, dass er die Einwirkung des Ozons bei der Bildung sowohl der Blei- als auch der Silber-Verbindung nicht genügend erklären zu können glaubt, vermuthet Osann, dass das Ozon nicht eine

1) Poggend. Ann. LXXVII, 592.
2) Das. LXXVIII, 98.

Modification von Sauerstoff ist, sondern ein dem Chlor und Brom analoger Körper, und er lässt es im Uebrigen unentschieden, ob es zusammengesetzt sey oder nicht.

Wasserstoffgas geht durch gewisse Metalle.

Louyet[1]) macht darauf aufmerksam, dass Wasserstoffgas schwammiges Platin zum Glühen bringt, wenn man das letztere hinter das Papier hält, mit dem man das Rohr überbunden hat, aus welchem Wasserstoffgas hervorströmt. Er hat ferner die Beobachtung gemacht, dass Platinschwamm auch dann glühend erhalten werden kann, wenn man ihn in Blattgold oder in Blattsilber eingewickelt hat, indem also diese beiden Metalle das Gas durch sich hindurchgehen lassen. Dasselbe, wiewohl in einem geringen Grade hat er beobachtet, wenn der Platinschwamm in Zinnfolie oder in Gutta Percha eingewickelt wurde. Dagegen scheint Wasserstoffgas nicht durch äusserst dünnes Glas zu gehen.

Bereitung des Stickgas.

Corenwinder[2]) empfiehlt zur Bereitung von Stickgas, dass man ein Gemisch von salpetrigsaurem Kali und Salmiak erhitzt. Das salpetrigsaure Kali dazu erhält man durch Einleiten der salpetrigen Säure, welche sich beim Behandeln von 1 Theil Stärke mit 10 Theilen Salpetersäure entwickelt, in eine Kalilauge von 1,38 specifischem Gewicht, bis diese Flüssigkeit bestimmt sauer reagirt. Dann vermischt man sie mit ein wenig kaustischem Kali, so dass sie alkalisch wird. Zu dieser Flüssigkeit, welche ohne Zersetzung aufbewahrt werden kann, setzt man das dreifache Volum von einer concentrirten Lösung von Salmiak. Wird sie nun allmälig erwärmt, so bildet sich Stick-

1) Poggend. Ann. LXXVIII, 287.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XXVI, 296.

gas in Folge der Zersetzung des entstandenen salpetrigsauren Ammoniumoxyds. Das Gas enthält ein wenig Ammoniak, und man lässt es daher zur Reinigung durch Wasser streichen, dem ein wenig Schwefelsäure zugesetzt worden ist.

Gewicht der Atmosphäre.

Schmid[1]) hat das totale Gewicht der Atmosphäre berechnet und gefunden, dass es

641 688 992 000 000 000 Kilogrammen

beträgt. Nimmt man nach neueren Bestimmungen die procentische Zusammensetzung der atmosphärischen Luft in folgender Art an:

Sauerstoff	20,76
Stickstoff	79,19
Kohlensäure	0,05,

und legt man der weiteren Berechnung die specifischen Gewichte dieser Gase zu Grunde, wie sie von Regnault gefunden worden sind, nämlich 1,106 für Sauerstoffgas, 0,971 für Stickgas und 1,529 für Kohlensäuregas, so erfährt man, dass ihre relative Quantität darin beträgt

147 460 130 000 000 000	Kilogrammen	Sauerstoff
493 715 511 000 000 000	—	Stickstoff
513 351 000 000 000	—	Kohlensäure.

Ammoniakgehalt in der Atmosphäre.

Fresenius[2]) hat schöne Versuche ausgeführt, um die Quantität von Ammoniakgas, welche in der atmosphärischen Luft enthalten ist, mit einiger Sicherheit zu bestimmen. Natürlicherweise muss diese Quantität variiren theils nach der Jahreszeit und theils nach verschiedenen Verhältnissen, welche selbst auch nur locale seyn können. Um also die Frage in ihrem ganzen Umfange zu entscheiden, werden ausge-

1) Poggend. Ann. LXXVIII, 275.
2) Journ. für pract. Chem. XLVI, 100.

dehnte und lange Zeit fortgesetzte Versuche erfordert, welche nur erst in Zukunft genauere Resultate geben können. Inzwischen kann jede Erforschung, welche uns auch einen noch so geringen Schritt weiter zur Wahrheit in dieser, in und wegen ihres Zusammenhangs mit dem Vegetations-Processe auf das Innigste verknüpften und daher sehr wichtigen Frage führt, nicht verfehlen, eine gewisse Aufmerksamkeit hervorzurufen. Fresenius stellte seine Versuche auf die Weise an, dass er 40 Tage und 40 Nächte lang die Luft aus der Atmosphäre in Wiesbaden durch einen Aspirator einsaugen liess, und zwar einige Fuss höher, als das von ihm bewohnte Gebäude. Die Luft musste, ehe sie durch Salzsäure ging, durch eine Schicht von Baumwolle filtriren, um sie von mechanischen Unreinigkeiten zu befreien. Die Versuche fanden in den Monaten August und September statt, und die Resultate drücken daher das Mittel von dem Ammoniakgehalte in der Atmosphäre während der beiden Monate aus. Nachdem er auf diese Weise 345250 Cub. Centimeter Tagesluft und 217050 Cub. Centimeter Nachtluft durch salzsäurehaltiges Wasser hatte streichen lassen, setzte er zu diesem Platinchlorid, verdunstete das Gemisch zur Trockne und behandelte die Masse auf gewöhnliche Weise. Nach dem Gewicht des aus dem Platinsalmiak erhaltenen Platins berechnete er den Gehalt an Ammoniak oder an kohlensaurem Ammonumoxyd in der Luft, wiewohl er auch besondere Gegenproben mit seiner Salzsäure und Platinchlorid anstellte. Die so erhaltenen Platinquantitäten betrugen für die Tages-Versuche nur 0,00024 und für die Nacht-Versuche 0,00041 Grammen, woraus hervorgeht, dass die Versuche in einem noch weit grösseren Maassstabe angestellt werden

müssen, wenn sie solche Zahlenwerthe geben sollen, dass man ihnen ein grösseres Vertrauen schenken kann. Nach der Reduction der Luft zu 0° und zu 760 M. M. Barometer Höhe berechnet Fresenius dann, dass 1000000 Gewichtstheile

Tagesluft 0,098 Gewichtstheile Ammoniak oder 0,283 Theile kohlensaures Ammoniumoxyd, und

Nachtluft 0,169 Gewichtstheile Ammoniak oder 0,474 Theile kohlensaures Ammoniumoxyd

enthalten, und dass also der totale Gehalt an Ammoniak in der Atmosphäre, welcher gestützt auf nur diese Versuche gewiss zu frühzeitig einer Berechnung unterworfen worden ist, sich auf nicht weniger als auf 4070042 Kilogrammen belaufen würde. Fresenius, welcher fand, dass sich die Ammoniak-Quantität in der Tagesluft zu der der Nachtluft verhält, wie 1:1,7, bemerkt, dass Kemp[1] 37,5 Mal mehr Ammoniak in der Tagesluft angegeben habe, und dass also dessen Versuche sehr unzuverlässig seyen. Dieses letztere ist sehr wohl möglich; inzwischen können Kemp's Versuche vielleicht auch die Vertheidigung einer ganz anderen Frage herbeiführen, als welche Fresenius vorlegt.

Kohlensäuregehalt in der Atmosphäre.

H. und A. Schlaginweit[2] haben am Ende August und Anfangs September die Atmosphäre in den östlichen Alpen auf den Gehalt an Kohlensäure untersucht, und zwar an 6 verschiedenen Punkten, deren Höhe über der Meeresfläche 752 und 3366 Meter betrug. In 10000 Volumtheilen Luft fanden sie den Kohlensäuregehalt zwischen 3,2 und 5,8 Volumtheilen variirend. Als allgemeine Resultate ihrer Ver-

1) Jahresbericht, XXIX, 10.
2) Poggend. Ann. LXXVI, 442.

suche glauben sie folgende Schlüsse aufstellen zu können: 1) die Höhe des Orts über der Meeresfläche übt keinen absoluten Einfluss auf die Kohlensäure-Quantität aus; 2) der Kohlensäure-Gehalt nimmt bis zu einer gewissen Höhe zu, wobei aber eine gewisse constante Grenze erreicht wird; 3) die Variationen für die Kohlensäure-Quantitäten sind geringer an hoch belegenen Stellen, als an niedrigen; 4) die Gletscher-Atmosphäre ist ärmer an Kohlensäure als die Umgebung, und 5) hat der aufsteigende Luftstrom einen bedeutenden Einfluss auf die Vertheilung der Kohlensäure. Da man jedoch aus den angeführten Versuchen erfährt, dass dazu niemals mehr als 5000 Cub. Centimeter Luft angewandt worden sind, und dass überhaupt nur 6 Versuche ausgeführt wurden, so will es mir scheinen, dass daraus noch keine umfassendere Schlüsse gezogen werden können oder wenigstens noch nicht gezogen werden dürfen.

Regnault[1]) hat den Siedepunkt des Stickoxyduls bestimmt und er hat ihn unter dem gewöhnlichen Barometerdruck sehr constant bei — 87°,904 gefunden. Stickoxydul

Despretz[2]) hat gefunden, dass das Stickoxydul einen sphäroidischen Zustand annimmt, sowohl wenn man es bei gewöhnlicher Temperatur von einer Platinschale abdunsten lässt, als auch wenn man diese Schale bis zum Glühen erhitzt hat. Bringt man Stickoxydul in eine Silberschale und darauf mit dieser auf einer warmen Unterlage unter eine Luftpumpe,

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXVI, 257. Compt. rend. XXVIII, 325.

2) Compt. rend. XXVIII, 143.

so bedeckt es sich schon bei den ersten Pumpzügen mit einer schneeähnlichen Masse.

Salpetersäure, wasserfreie.

Deville [1]) hat wasserfreie Salpetersäure dargestellt, dadurch dass er Chlor auf salpetersaures Silberoxyd einwirken liess. Er beschreibt dabei ausführlich alle die Vorsichtsregeln, welche beachtet werden müssen, wenn die Operation gelingen soll. Sie gehen jedoch hauptsächlich darauf hinaus, dass man Röhren von Caoutchouc zum Verbinden der Theile des Apparats vermeidet, welche den Dämpfen der wasserfreien Säure ausgesetzt sind, und darauf, dass die Einwirkung des Chlors im Anfange bei + 95° geschehen muss und dass man dann die Temperatur bis zu + 50 — 60° erniedrigt, wenn die wasserfreie Säure überdestillirt. Das Chlorgas, welches sich in einem geräumigen Ballon befindet, wird so langsam daraus durch concentrirte Schwefelsäure heraus getrieben, dass nur $2\frac{1}{2}$ Liter in 24 Stunden herausströmen. Man reinigt und trocknet dieses Gas vor seiner Einwirkung auf das Silbersalz möglichst vollständig. Dieses Salz befindet sich in einem U förmigen Rohr, dessen zweites Ende man mit einem anderen Rohr in Verbindung gesetzt hat, welches zur Aufnahme der wasserfreien Säure bestimmt ist. Dieses letztere Rohr, welches ebenfalls hinabgebogen ist, wird während der Operation bis zu — 21° abgekühlt erhalten. Die wasserfreie Salpetersäure sammelt sich darin in Krystallen an, zugleich mit einer Flüssigkeit, welche salpetrige Säure zu seyn scheint, die sich dadurch gebildet hat, dass ein Theil der wasserfreien Säure während der Operation zerstört wurde. Die wasserfreie Salpetersäure krystalli-

1) Compt. rend. XXVIII, 257. Ann. de Ch. et de Phys. XXVIII, 241.

sirt in farblosen, geraden rhombischen Prismen von ungefähr 60° und 120°, und zuweilen in 6seitigen Tafeln. Sie schmilzt bei + 29 bis 30° und siedet bei + 50°. Beim Sieden zersetzt sie sich theilweise. Beim Aufbewahren in einem zugeblasenen Rohre wird sie nach einiger Zeit flüssig, und zuletzt zersprengt sie das Gefäss. Mit Wasser vereinigt sie sich unter Entwicklung von Wärme. Trocknes Ammoniakgas scheint sich bei langsamer Einwirkung damit vereinigen zu können, ohne dass sie sich zersetzt, aber beim raschen Zusammenbringen bilden sich salpetrige Säure und salpetersaures Ammoniumoxyd. Die Analyse der wasserfreien Säure hat folgendes Resultat gegeben:

	Gefunden		Berechnet
N	25,9	25,4	25,9
O^5	74,1	74,6	74,1,

welches der Formel $\ddot{\ddot{N}}$ entspricht, und diese Formel ist ausserdem durch genauere Untersuchungen der Verbindungen bestätigt worden, welche durch Vereinigung bestimmter Gewichte von dieser wasserfreien Säure mit Silberoxyd und mit Baryt dargestellt wurden.

Ammoniak

Mohr [1]) hat einige Versuche über die Bereitung von flüssigem Ammoniak angestellt, und er hat gefunden, dass andere Proportionen zwischen kaustischem Kalk und Salmiak vortheilhafter sind, als die bis jetzt vorgeschlagenen. Wendet man gleiche Theile Kalk und Salmiak an, so bleiben 10 Procent Salmiak unzersetzt, und beim Behandeln von 2 Theilen Salmiak mit 1 Theil Kalk bleiben 20 Proc. unzersetzter Salmiak übrig. Die geringste Menge von Kalk, welche zu einer vollständigen Zersetzung des Salmiaks an-

1) Archiv der Pharmac. LVIII, 129.

gewandt werden muss, beträgt 5 Theile Kalk auf 4 Theile Salmiak. Ausserdem ist es am besten, die möglich geringste Menge von Wasser anzuwenden, welche gerade zu diesem Endzweck erforderlich ist. Die vortheilhafteste Quantität entspricht gleichen Theilen Wasser und Salmiak.

Schwefel, Atomgewicht desselben.

Struve[1]) hat das Atomgewicht des Schwefels dadurch bestimmt, dass er schwefelsaures Silberoxyd in erhöhter Temperatur mit Wasserstoffgas behandelte. Das erwähnte Silbersalz wird rein erhalten, wenn man salpetersaures Silberoxyd mit überschüssiger Schwefelsäure behandelt und das ausgefällte schwer lösliche Silbersalz anhaltend mit Wasser auswäscht. Das Salz, welches ohne Zersetzung in einer sehr hohen Temperatur getrocknet werden kann, wurde nach diesem Trocknen in eine Glaskugel gelegt und im Wasserstoffgas erhitzt. Anfangs gehen dabei Schwefelsäure, schweflige Säure und Wasser weg, und zuletzt auch Schwefelwasserstoff. Nach beendigtem Versuch ist dann nur noch reines Silber übrig. Bei 6 Versuchen bekam er folgende Resultate, berechnet mit Zugrundelegung des Atomgewichts vom Silber = 1350:

	Schwefelsaures Silberoxyd	Silber	Atomgewicht des Schwefels
I.	5,1860	3,5910	199,624
II.	6,0543	4,1922	199,645
III.	8,6465	5,9858	200,079
IV.	11,6460	8,0608	200,435
V.	9,1090	6,3045	200,535
VI.	9,0669	6,2778	199,777

Das Mittel dieser Versuche ist = 199,994.

---

1) Öfversigt af K. Vet. Acad. Förhandl. VI, 164.

Werden dagegen jene Resultate nach dem Atomgewicht des Silbers = 1349,79 berechnet, so erhält man das Atomgewicht des Schwefels = 199,862.

Ich für mein Theil bin der Ansicht, dass diese Versuche mehr, als alle vorhergehenden über das fragliche Atomgewicht des Schwefels entscheiden. Denn vergleicht man sie mit den Versuchen von Erdmann und Marchand, so gründen sich die von Struve auf das Atomgewicht des Silbers, welches mit weit grösserer Präcision bekannt ist, als das vom Quecksilber, und ausserdem kann man ein reines schwefelsaures Silberoxyd bereiten und sich darüber bis zur völligen Gewissheit überzeugen, was gewiss nicht von Zinnober gesagt werden kann. Vergleicht man sie ferner mit der Methode, nach welcher Chlorsilber durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird, so folgt aus den von Struve und mir [1]) gemeinschaftlich ausgeführten Versuchen, dass gegen diese Bestimmungsweise der Einwurf gemacht werden kann, dass man das gebildete Schwefelsilber nicht völlig frei von Chlorsilber erhalten kann, abgesehen von dem Umstande, dass auch dann das Atomgewicht des Schwefels abhängig wird sowohl von dem Atomgewicht des Silbers als auch von dem des Chlors. — Es würde nun allerdings wenig Einfluss haben, ob man das Atomgewicht des Schwefels zu 199,862 oder zu 199,994 oder gerade zu 200 nimmt; aber da man in Folge der in den letzten Zeiten angestellten Versuchen es als fast völlig strenge und bewiesen ansehen kann, dass wenigstens die Atomgewichte eines Theils der Körper Multipla vom Aequivalentgewicht des Wasserstoffs sind, weil die Abweichungen, welche

---

1) Konigl. Vet. Acad. Handl. för 1848, p. 84.

davon stattfinden, geringer sind, als was die chemischen analytischen Methoden bis jetzt haben erreichen können, so scheint es mir am richtigsten zu seyn, wenn man nach den Versuchen von Struve das Atomgewicht des Schwefels zu 200 nimmt.

Bereitung der Schwefelsäure.

Mac-Dougal und Rawson[1]) haben auf eine neue Bereitungsmethode der Schwefelsäure ein Patent genommen, welche hauptsächlich darin besteht, dass sie mittelst eines Saugapparats ein Gemisch von schwefliger Säure und Wasser durch eine lange Reihe von Woulfischen-Flaschen führen, deren erste mit Salpetersäure und die übrigen mit Wasser gefüllt sind.

In Folge der Mittheilungen von Naturforschern ist es bekannt, dass es im südlichen Amerika Quellen giebt, welche freie Schwefelsäure enthalten. Als Blondeau[2]) gewisse merkwürdige geologische Verhältnisse im Bezirk Villefranche in Frankreich einem genaueren Studium unterwarf, richtete er seine Aufmerksamkeit besonders auf die Erdbrände, und er fand, dass unter anderen Producten auch freie Schwefelsäure darin auftritt. Zugleich machte er die Beobachtung, dass die sich entwickelnde schweflige Säure durch die Einwirkung der Luft und des Thons darauf in Schwefelsäure übergeht. Versuche, welche er dann anstellte, und bei welchen er schweflige Säure, Luft und Wasser gemischt über glühenden Thon leitete, glückten so, dass sich die erste in Schwefelsäure verwandelte.

Procent-Tabelle für verdünnte Schwefelsäure.

Bineau[3]) hat eine Tabelle construirt, welche sowohl das specifische Gewicht nach Beaume's Areo-

1) Chem. Gaz. 1849, p. 287.
2) Compt. rend. XXIX, 405.
3) Ann. de Ch. et dePhys. XXI, 123.

meter als auch das specifische Gewicht, wenn das des Wassers = 1,0 ist, und ausserdem auch den Gehalt an Schwefelsäure darin, sowohl rein als auch in Gestalt des einatomigen Hydrats, in einer mit Wasser verdünnten Schwefelsäure angiebt, und zwar nicht bloss bei 0° sondern auch bei + 15°. Die Tabelle ist folgende:

		bei 0°		bei + 15	
Areometergrade nach Beaumé.	Spec. Gewicht Wasser = 1,0	Procente an $\dot{H}\dddot{S}$	Procente an wasserfreier Säure	Procente an $\dot{H}\dddot{S}$	Procente an wasserfreier Säure
5	1,036	5,1	4,2	5,4	4,5
10	1,075	10,3	8,4	10,9	8,9
15	1,116	15,5	12,7	16,3	13,3
20	1,161	21,2	17,3	22,4	18,3
25	1,208	27,2	22,2	28,3	23,1
30	1,262	33,6	27,4	34,8	28,4
33	1,296	37,6	30,7	38,9	31,8
35	1,320	40,4	33	41,6	34
36	1,332	41,7	34,1	43	35,1
37	1,345	43,1	35,2	44,3	36,2
38	1,357	44,5	36,3	45,5	37,2
39	1,370	45,9	37,5	46,9	38,3
40	1,383	47,3	38,6	48,4	39,5
41	1,397	48,7	39,7	49,9	40,7
42	1,410	50	40,8	51,2	41,8
43	1,424	51,4	41,9	52,5	42,9
44	1,438	52,8	43,1	45	44,1
45	1,453	54,3	44,3	55,4	45,2
46	1,468	55,7	45,5	56,9	46,4
47	1,483	57,1	46,6	58,2	47,5
48	1,498	58,5	47,8	59,6	48,7
49	1,514	60	49	61,1	50

Areometergrade nach Beaumé.	Spec. Gewicht Wasser = 1,0	bei 0° Procente an $\dot{H}\ddot{S}$	bei 0° Procente an wasserfreier Säure	bei + 15° Procente an $\dot{H}\ddot{S}$	bei + 15° Procente an wasserfreier Säure.
50	1,530	61,4	50,1	62,6	51,1
51	1,546	62,9	51,3	63,9	52,2
52	1,563	64,4	52,6	65,4	53,4
53	1,580	65,9	53,8	66,9	54,6
54	1,597	67,4	55	68,4	55,8
55	1,615	68,9	56,2	70	57,1
56	1,634	70,5	57,5	71,6	58,4
57	1,652	72,1	58,8	73,2	59,7
58	1,671	73,6	60,1	74,7	61,0
59	1,691	75,2	61,4	76,3	62,3
60	1,711	76,9	62,8	78	63,6
61	1,732	78,6	64,2	79,8	65,1
62	1,753	80,4	65,7	81,7	66,7
63	1,774	82,4	67,2	83,9	68,5
64	1,796	84,6	69	86,3	70,4
65	1,819	87,4	71,3	89,5	73
65,5	1,830	89,1	72,2	91,8	74,9
65,8	1,837	90,4	73,8	94,5	77,1
66	1,842	91,3	74,5	100	81,6
66,2	1,846	92,5	75,5		
66,4	1,852	95	77,5		
66,6	1,857	100	81,6		

Naumann [1]) hat nach Bineau's älteren Versuchen über das specifische Gewicht der wasserhaltigen

1) Journ. für pract. Chem. XLVI, 385.

Schwefelsäure die Condensation berechnet, welcher die Wasseratome unterworfen sind, je nachdem 1, 2, 3, 4 und 5 Atome Wasser mit der Schwefelsäure verbunden sind.

Krystallisirte Schwefelsäure.

Wackenroder[1]) hat gefunden, dass das Schwefelsäurehydrat, welches nach der Formel $\dddot{S} + 2\dot{H}$ zusammengesetzt ist, am leichtesten gebildet und in grossen rhombisch-prismatischen Krystallen, deren Seitenkanten-Winkel 105° und 75° sind, erhalten wird, wenn man eine Schwefelsäure, welche etwas mehr als 1 Atom Wasser enthält, in einer Temperatur von einigen Graden über 0° sich selbst überlassen stehen lässt. Die Krystalle = $\dddot{S} + 2\dot{H}$ schmelzen zu einer Flüssigkeit, welche bei + 8° ein specifisch Gewicht von 1,784 hat, und welche bei + 4° völlig wieder erstarrt.

Schwefelstickstoff.

Ohne genauer die Zahlen seiner Untersuchungen mitzutheilen, hat Laurent[2]) angegeben, dass noch kein Schwefelstickstoff existire, sondern dass der Körper, welcher bisher als derselbe angesehen worden sey, ungefähr 10 Procent Sauerstoff enthalte, und dass er mittelst Schwefelkohlenstoff daraus einen Körper ausgezogen habe, welcher nach der Formel S^2HN zusammengesetzt wäre, und welchen er das Dineid der dithionigen Säure nennt, weil er durch Aufnahme von 3 Atomen Wasser in dithionigsaures Ammoniumoxyd übergehe. (Laurent nennt *Lepamide* die Verbindungen, welche als eine Säure + Ammoniak — Wasser repräsentirt werden können; *Diamide* neutrale Ammoniumoxydsalze, aus denen

1) Archiv der Pharm. LVIII, 23.
2) Compt. rend. XXIX, 557.

die Elemente von 2 Atomen Wasser ausgetreten sind, und *Dienide* dieselben Salze — 3 Atome Wasser; *Amidsäuren* die Verbindungen, welche sich durch Einwirkung von 1 Aequivalent Ammoniak auf 1 Aequivalent von einer wasserfreien Säure bilden, und *Diamidsäuren* die aus 1 Aequivalent Ammoniak und 2 Aequivalenten von einer wasserfreien Säure entstehenden Verbindungen.

In derselben Abhandlung, auf welche ich zu einem weiteren Bericht nicht wieder zurückkommen zu müssen glaube, weil die übrigen Gegenstände darin nur im Vorbeigehen erwähnt werden, hat Laurent auch seine Ansichten über die Natur der Verbindungen vorgelegt, welche in vielen Fällen durch den Einfluss des Ammoniaks gebildet werden, und da er dabei der Ansicht ist, dass seine Formeln den Vorzug seiner Ansichten viel mehr unterstützen als diejenigen, welche sich auf den Grund der primitiven dualistischen Theorie entwickelt haben, so will ich mich hier damit begnügen, gewisse seiner Folgerungen und Aufstellungen mit seiner eigentlichen Nomenklatur und Atomgewichtszahlen aufzuführen.

"Biammoniakalisches Schwefelchlorür ist ein Gemenge von Salmiak und dem vorhin erwähnten Dienid, ausser ein wenig Schwefel und anderen krystallinischen Stoffen. Die Haupt-Reaction ist $S, Cl^2 + H^2, HN = S, HN + H^2, Cl^2$."

"Ammoniakalisches Chlorur vom Schwefel ist nur ein Gemenge, welches Salmiak und wahrscheinlich dithionigsaures Chloramid enthält, weil $S^2Cl^2, Cl^2Cl^2 + H^2, H^4N^2 = S^2Cl^2, H^4N^2 + H^2, Cl^2$. Dieses Gemisch verändert nach Soubeiran seine Natur beim Erhitzen bis zu + 100°, ohne dass es eine Veränderung im Gewicht erfährt, und dieses hat sei-

nen Grund in der Umsetzung des Chloramids zu Salmiak und einem anderen Chlor-haltigen Amid, weil $S^2Cl^2H^4N^2 = S^2ClN + ClH^4N$. Dieses letzte Chloramid ist Soubeirans Clorosulfure sulfazotique."

"Der braune Körper $S^7H^6N^6$ kann nicht diese Zusammensetzung haben. Nimmt man S^8 darin an, so sieht man, dass er mit dem Dienid der dithionigen Säure isomerisch ist, oder dass er auch vielmehr ein Gemenge von diesem Dienid und einem braunen färbenden Körper seyn kann."

"Ammoniakalisches Schwefelsubchlorür ist wahrscheinlich auch nur ein Gemenge."

"Acide sulfomique SO^5NH^2, H."

"Acide sulfomique demichloree $S\genfrac{}{}{0pt}{}{O^{\frac{5}{2}}}{Cl}NH^2$, H."

"Sulfamate d'Ammonium SO^5NH^2, Am (Paras. de Rose)"

"Sulfamate d'Ammonium demichlor. $S\genfrac{}{}{0pt}{}{O^{\frac{5}{2}}}{Cl}NH^2Am + Aq$."

"Acide disulfamique S^2O^6NH, H^2."

"Disulfamate d'Ammon S^2O^6NH, Am^2 (Sulfam. de Jacq.)"

Kocht man das rothe Phosphoroxyd, welches gebildet wird, wenn man Sauerstoffgas auf unter Wasser schmelzenden Phosphor strömen lässt, mit concentrirter Schwefelsäure, so verändert es nach Osann [1]) bald sein Volum und seine Farbe, indem es ein schwarzgraues Ansehen annimmt. Beim fortgesetzten Kochen scheidet sich ein schwarzes Pulver ab, während die Masse eine graubraune Farbe bekommt. Das dunkle Pulver soll nun der sogenannte schwarze Phosphor seyn; aber da Osann bei der Analyse ein wenig Kupfer darin fand, so hält er es für eine Möglichkeit, dass der schwarze Phosphor kein reiner

Schwarzer Phosphor.

1) Poggend. Ann. LXXVII, 592.

Phosphor sey, sondern dass die schwarze Farbe von eingemengtem Phosphorkupfer herrühre.

Regnault[1]) hat die specifische Wärme des erstarrten Phosphors zwischen — 77°,75 und + 10° = 0,1740 gefunden. Person hat sie früher zwischen — 21° und 7° = 0,1788 und Regnault zwischen + 10° und + 30° = 0,1887 gefunden. Dessains fand die specifische Wärme des flüssigen Phosphors zwischen + 45 und 50° = 0,2006, und Person zwischen + 44°,2 und + 51° = 0,2045. Hieraus folgt, dass sich die Wärmecapacität des Phosphors mit der Zunahme der Temperatur gleichzeitig vermehrt, dass sie aber keinen stärkeren Sprung macht, wenn der Phosphor flüssig wird.

Phosphormetalle.

Schrötter[2]) hat einige Phosphormetalle auf die Weise dargestellt, dass er die Metalle in Pulverform in Phosphordämpfen erhitzte. Die dabei erhaltenen Verbindungen wurden pulverisirt, und wenn es als nöthig erkannt wurde, noch ein Mal in Phosphordämpfen erhitzt. Die folgenden Metalle, welche in der Ordnung aufgeführt sind, wie sie sich in niedriger Temperatur mit dem Phosphor vereinigen, rufen bei dieser Vereinigung ein Feuer-Phänomen hervor: Palladium, Platin, Nickel, Kobolt, Eisen, Kupfer, Mangan, Iridium. Dagegen vereinigen sich Zink und Zinn mit dem Phosphor ohne Feuer-Erscheinung, und Silber und Gold vereinigen sich in niedrigerer Temperatur mit dem Phosphor und verlieren diesen wieder in höherer Temperatur.

Phosphorpalladium entspricht der Formel PdP, indem es bei der Analyse 64,73 Procent Palladium

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXVI, 269.
2) Wiener Acad. Berichte. Mai 1849, S. 301.

und 35,27 Proc. Phosphor gab, während nach der Rechnung das erstere 62, 52 und der letztere 37,48 Proc, betragen würde. Es hat 8,25 specifisches Gewicht, ist silberweiss, spröde und krystallinisch, zieht Feuchtigkeit aus der Luft an und zersetzt sich dadurch vollständig, löst sich leicht in Salpetersäure, wird aber nur wenig von Salzsäure angegriffen.

Phosphorplatin, PtP, gab bei der Analyse 75,37 Procent Platin und 24,63 Proc. Phosphor, während es nach der Rechnung 73,37 Procent von dem ersteren und 26,63 Procent von dem letzteren enthält. Es ist grau, metallisch glänzend, hat 8,77 specifisches Gewicht, löst sich nicht in Salzsäure auf und zieht auch keine Feuchtigkeit aus der Luft an, wird aber leicht von Königswasser aufgelöst.

Phosphornickel, Ni^3P, gab bei der Analyse 73,52 Proc. Nickel und 26,48 Proc. Phosphor, während die Rechnung 73,45 von dem ersteren und 26,53 Proc. von dem letzteren ergiebt. Es ist weissgrau, krystallinisch, metallisch glänzend, hat 5,99 specif. Gewicht, löst sich leicht in Salpetersäure, wird aber nicht von Salzsäure angegriffen.

Phosphorkobalt, Co^3P, zeigte bei der Analyse einen Gehalt von 71,59 Proc. Kobalt und 28,41 Proc. Phosphor, nach der Rechnung erhält man 73,45 Proc. Kobalt und 26,55 Proc. Phosphor. Es ist der Nickelverbindung ähnlich, und hat 5,62 specif. Gewicht.

Phosphorkupfer, Cu^4P, gab bei der Analyse 79,2 Proc. Kupfer und 20,8 Proc. Phosphor, zufolge der Rechnung enthält es 79,84 Proc. Kupfer und 20,16 Proc. Phosphor. Es bildet sich bei der oben angegebenen Methode, wird aber das danach erhaltene Phosphorkupfer längere Zeit mit Kohle in einem verschlossenen Tiegel geschmolzen, so geht Phosphor

davon weg und es bleibt dann ein anderes Phosphorkupfer zurück = Cu^6P, dessen Analyse 86,22 Proc. Kupfer und 13,78 Proc. Phosphor gab, während aus der Rechnung ein Gehalt von 85,59 Proc. Kupfer und 14,41 Proc. Phosphor folgt. Dasselbe ist sehr glänzend, spröde, hat 6,75 specif. Gewicht, wird wenig von Salzsäure angegriffen, aber sehr leicht von Salpetersäure.

Phosphoreisen, Fe^2P, zeigte bei der Analyse einen Gehalt von 63,65 Proc. Eisen und 36,35 Proc. Phosphor, die Rechnung giebt 63,83 Proc. Eisen und 36,17 Proc. Phosphor.

Phosphormangan, Mn^6P, gab bei der Analyse 86,36 Proc. Mangan und 13,64 Proc. Phosphor, während die Rechnung 83,8 Proc. Mangan und 16,2 Procent Phosphor ausweist. Es ist unlöslich in Salzsäure, aber leicht löslich in Salpetersäure, und hat 4,94 specifisches Gewicht.

Phosphoriridium, IrP, zeigte bei der Analyse 75,3 Procent Iridium und 24,7 Proc. Phosphor, nach der Rechnung dagegen 75,51 Proc. Iridium und 24,49 Procent Phosphor.

Phosphorzink, Zn^3P, enthält zufolge der Analyse 77,6 Proc. Zink und 22,4 Proc. Phosphor, nach der Rechnung 75,28 Proc. Zink und 24,72 Proc. Phosphor. Es ist grau, hat 4,76 specif. Gewicht und löst sich leicht in Salzsäure.

Phosphorzinn, Sn^2P, enthält nach der Analyse 77,95 Proc. Zinn und 22,05 Proc. Phosphor, nach der Rechnung 78,66 Procent Zinn und 22,34 Proc. Phosphor. Es ist weiss, lässt sich theilen, ist spröde und hat 6,56 specif. Gewicht. Es löst sich leicht in Salzsäure aber von Salpetersäure wird es nicht angegriffen.

Phosphorsilber. Ag^2P^3, gab bei der Analyse 69,25 Proc. Silber und 30,75 Proc. Phosphor, während die Rechnung 69,75 Proc. Silber und 30,25 Proc. Phosphor ausweist. Die Verbindung ist schwierig darzustellen, grau, hat 4,63 spec. Gewicht, wird nicht von Salzsäure angegriffen, aber leicht von Salpetersäure aufgelöst.

Phosphorgold, Au^2P^5, gab bei der Analyse 79,77 Proc. Gold und 20,23 Proc. Phosphor, nach der Rechnung enthält es 80,32 Proc. Gold und 19,68 Proc. Phosphor. Es ist ebenfalls schwierig darzustellen, hat eine gelbe Farbe, 6,67 specif. Gewicht, und verändert sich nicht durch Salzsäure. Salpetersäure oxydirt den Phosphor darin und lässt metallisches Gold ungelöst zurück.

Chlor, Atomgewicht desselben.

Laurent[1]) hat die Frage zu entscheiden gesucht, ob das Aequivalentgewicht des Chlors 442,6 oder 443,75 ist. Es wurden zwei langhalsige, fast gleich schwere Glaskolben von der Grösse eines Hühnerei's auf einer Wage ins Gleichgewicht gebracht und auf die eine Schale 5,38125 Grammen gelegt (= 3 × 1,350, welches das angenommene Atomgewicht des Silbers ist + 3 × 0,44375, oder das Aequivalentgewicht des Chlors. Man nahm dann 4,050 (= 3 × 1,350) Grammen von den Gewichten weg und legte an die Stelle desselben ein gleiches Gewicht Silber. Dann wurde in beide Kolben eine gleich grosse Quantität von Salpetersäure und von Salzsäure gegossen, und beide gleichzeitig erwärmt, verdunstet und der Rückstand geglüht, bis das Chlorsilber geschmolzen war. Darauf wurden beide Kolben gewogen; nachdem jedoch von der Schale, auf welcher

1) Compt. rend. XXIX, 5.

sich der Kolben mit dem Chlorsilber befand, 1,331 Grammen weggenommen wären. Da Laurent dabei in 3 Versuchen ein vollkommenes Gleichgewicht gefunden hat, so zieht er daraus den Schluss, dass das Aequivalentgewicht des Chlors = 443,75 oder 35,5 Mal so gross als das des Wasserstoffs ist.

Zersetzung der Salzsäure im Sonnenlicht.

Fischer [1]) hat die Beobachtung gemacht, dass sich Salzsäure in Chlor und in Wasserstoff zersetzt, wenn Sonnenlicht darauf einwirkt, und dass diese Zersetzung noch rascher stattfindet, wenn metallisches Gold einwirkt, um sich mit dem freiwerdenden Chlor zu vereinigen.

Zersetzung des Chlorphosphors.

Persoz und Bloch [2]) geben an, dass sich beim Behandeln von Phosphorsuperchlorid mit starker Salpetersäure ausser Phosphorsäure noch ein anderes Product bildet, welches ausser Chlor und Stickstoff noch Sauerstoff enthält. Behandelt man Phosphorsuperchlorid mit salpetriger Säure, so erhält man ausser Phosphorsäure eine zusammengesetzte Verbindung von Chlor, Sauerstoff und Stickstoff. Salpetersäure und salpetrige Säure wirken so heftig auf Phosphorsuperchlorür, dass Explosion eintritt. Leitet man gasförmiges Phosphorsuperchlorid über erhitztes schwefelsaures Quecksilberoxyd, so bildet sich eine der Formel $PCl^5 + \dddot{S}$ entsprechende Verbindung: *schwefelsaures Phosphorsuperchlorid.* Leitet man dasselbe aber in wasserfreie Schwefelsäure, so entsteht eine andere Verbindung $= PCl^5 + 2\dddot{S}$, d. h. *zweifach-schwefelsaures Phosphorsuperchlorid.* Die beiden letzteren Verbindungen sind bei gewöhnlicher Tem-

1) Journ. für pract. Chem. XLVIII, 70.
2) Compt. rend. XXVIII, 86.

peratur flüssig und sie lassen sich in bestimmten Temperaturgraden verflüchtigen. Durch Wasser werden sie in Schwefelsäure, Phosphorsäure und Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Leitet man trocknes schwefligsaures Gas über Phosphorsuperchlorid, so bildet sich eine weisse Flüssigkeit, welche ohne Zersetzung verflüchtigt werden kann, und welche nach der Reinigung von $PCl^5 + 2\ddot{S}$, d. h. von *zweifach-schwefligsaurem Phosphorsuperchlorid* ausgemacht wird. Durch Wasser wird dieselbe in Phosphorsäure, schweflige Säure und in Chlorwasserstoffsäure zersetzt. — Dampfförmiges Phosphorsuperchlorid wird von wasserfreier Phosphorsäure absorbirt, und es entsteht dadurch eine farblose Flüssigkeit, welche bei einer bestimmten Temperatur kocht und welche durch Wasser in Phosphorsäure und in Chlorwasserstoffsäure zersetzt wird. Persoz und Bloch vermuthen, dass sie von $PCl^5 + \dddot{P}$ ausgemacht werde. In einer späteren Abhandlung geben dieselben Chemiker [1]) an, dass es ihnen geglückt sey, ein *wolframsaures Phosphorsuperchlorid* $= PCl^5 + \dddot{W}$ darzustellen, welches über 0° flüssig ist, aber welches in einer Kältemischung von Kochsalz und Eis erstarrt. Es kocht jedoch erst bei + 95°. — Ausserdem haben sie eine farblose, nicht krystallisirende, flüssige Verbindung von Phosphorsuperchlorid mit arseniger Säure dargestellt, welche bei + 110° siedet. — Durch Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf Realgar haben sie eine zusammengesetzte Verbindung erhalten, die bei + 85° kocht.

Krämer [2]) hat gefunden, dass wenn man trocknes

1) Compt. rend. XXVIII, 389.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 297.

schwefligsaures Gas über Phosphorsuperchlorid leitet, sich diese beiden Körper mit einander vereinigen unter starker Wärme-Entwicklung und Bildung einer grünlichen Flüssigkeit, welche bei der Rectification etwas schweflige Säure abgiebt, und ein wasserklares Destillat liefert, welches leicht Wasser anzieht, die Augen stark angreift und zum Husten reizt, welches das Licht stark bricht und Jod auflöst. Es hat 1,667 specifisches Gewicht bei + 14° und siedet bei + 100°. Durch Wasser wird es in Phosphorsäure, Chlorwasserstoffsäure und in schweflige Säure zersetzt. Es löst Phosphorsuperchlorid in bedeutender Menge auf, und dasselbe schiesst daraus beim Erkalten fast vollständig in quadratischen Tafeln wieder an, während Davy dasselbe durch Schmelzen in Prismen krystallisirt bekam. Krämer fand die Zusammensetzung folgendermassen, wobei a das rectificirte Praeparat bedeutet und b dasselbe, nachdem darin aufgelöstes Phosphorsuperchlorid wieder daraus auskrystallisirt worden war:

	a	b	Berechnet
P	11,73	12,12	11,71
Cl^5	64,24	65,48	64,87
S^2	12,23	11,44	11,71
O^4	11,80	10,96	11,71

Dieses Resultat stimmt mit der Formel $PCl^5 + 2\ddot{S}$ überein, d. h. es ist zweifach-schwefligsaures Phosphorsuperchlorid, welches auch Persoz und Bloch dargestellt haben. — Leitet man schwefligsaures Gas in die letztere Verbindung, so nimmt diese noch 1 Atom von der $\ddot{S}$ auf, was jedoch mit einer so geringen Verwandtschaft darin gebunden gehalten wird, dass es schon bei gewöhnlicher Temperatur davon wieder wegdunstet, und noch viel leich-

er beim Erhitzen. Inzwischen hat Krämer bei der Analyse desselben Zahlen erhalten, die sehr nahe mit der Formel $PCl^5 + 3S$ übereinstimmen. Dieser Körper hat ein geringeres specif. Gewicht und ein geringeres Lichtbrechungsvermögen als der vorhergehende.

Verbindungen des Phosphors mit Salzbildern.

Gladstone [1]) hat die Verbindungen des Phosphors mit Salzbildern untersucht, wobei er zunächst eine Menge Fälle durchgeht, unter welchen sich die höchsten Verbindungen des Phosphors mit Chlor, Brom und Jod zu den niedrigeren Verbindungsstufen reduciren. Er hat dabei unter andern gezeigt, dass bei der Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Phosphorsuperbromid zuerst Phosphorsuperbromür und Bromwasserstoff und zuletzt, wenn man die Einwirkung lange genug fortdauern lässt, nur Phosphor und Bromwasserstoff gebildet werden. Reines Wasserstoffgas verwandelt das Superbromid zwar in Superbromür, aber es wirkt nicht weiter darauf ein. Das Superchlorid wird nicht durch Wasserstoffgas zersetzt. Schwefelwasserstoff zersetzt die Verbindungen des Phosphors mit 3Cl und mit 3Br unter Bildung von PtS^3 und der Wasserstoffverbindung der Salzbilder.

Lässt man Phosphorsuperbromid (PBr^5) sich vollständig in feuchter Luft zersetzen, so bildet sich ein rother zäher Körper, der beim Erhitzen in einem Destillationsgefässe zuerst Bromwasserstoffsäure giebt, und darauf bei + 180° ein Destillat, welches eine farblose, schwere Flüssigkeit ist, die sich mit Wasser vermischen lässt, welche sich aber dadurch in Phosphorsäure und in Bromwasserstoff verwandelt. Sie löst sich in Terpenthinöl, Aether und Schwefelsäure

1) Phil. Magaz. XXXV, 345.

und wird aus der Lösung in der letzteren durch Wasser unverändert wieder gefällt. Salpetersäure zersetzt sie und macht daraus Chlor frei. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
P	10,77	—	11,29
Br^3	82,50	83,11	83,06
O^2	—	—	5,65,

wonach Gladstone sie mit der Formel PBr^3O^2 repräsentirt, welche jedoch wohl in $3PBr^5 + 2\ddot{\ddot{P}}$ verwandelt werden muss, und daraus folgt dann wieder, dass der dafür vorgeschlagene Name Phosphoroxybromid in Phosphoracibromid zu verändern ist. Gladstone giebt an, dass der Siedepunkt derselben zwischen + 170° und + 200° liegt. Da Phosphoracichlorid nach Wurtz [1]) bei + 110° siedet, so sollte diese Verbindung (wenn man dabei die Beobachtung von Kopp zu Grunde legt, nach welcher 3 Aequivalente Brom den Siedepunkt um 96° erhöhen, wenn sie 3 Aequivalente Chlor ersetzen) bei + 206° sieden, einer Temperatur, welche jedoch nach Gladstone bestimmt zu hoch ist. — Bei der Zersetzung des Phosphoracibromids durch Wasser wird gewöhnlich noch ein anderer, in Kali und in Salpetersäure unlöslicher brauner, harzähnlicher Körper gebildet, welcher eigenthümlich riecht, welcher aber wegen Mangel an Material nicht genauer untersucht worden ist.

Durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Phosphorsuperbromid erhält man nach Gladstone unter Bildung von Bromwasserstoffsäure eine Flüssigkeit, welche bei + 200° farblos überdestillirte, und

1) Jahresbericht XXVIII, 39.

welche sich durch Wasser zersetzt in Schwefel, Bromwasserstoffsäure und in phosphorige Säure. Sie löst sich in Aether, aber sie ist unlöslich in Schwefelsäure, wofern sie nicht warm ist, wobei sie dann aber zersetzt wird, unter Entwicklung von Bromwasserstoff und Bromschwefel. Die quantitativen Bestimmungen dieses Körpers deuten zwar auf eine der Formel $3PBr^3 + PS^3$ entsprechende Zusammensetzung hin, aber sie weichen doch zu sehr von dem berechneten Resultat ab, als dass man ein völliges Vertrauen dazu haben könnte.

Setzt man Phosphorsuperchlorür so lange zu einer Verbindung von Brom und Jod, bis sich Krystalle in ansehnlicher Menge gebildet haben, welche man dann sorgfältig gegen den Zutritt von feuchter Luft geschützt auf einem porösen Ziegelstein trocknet (bei der Destillation werden sie zersetzt), so entsteht, wie Gladstone gezeigt hat, keine Doppelverbindung von Chlorphosphor und Bromphosphor, sondern eine Verbindung, welche hauptsächlich von Phosphorsuperbromid mit eingemengtem Chlorjod ausgemacht wird.

Durch Destillation von Phosphorsuperbromür oder Phosphoracibromid bekam Gladstone in der Retorte zuweilen einen krystallinischen Rückstand. Zuweilen bildete sich derselbe auch bei einer unvollständigen Einwirkung der atmosphärischen Luft auf Phosphorsuperbromid, wenn sich dieses in Acichlorid verwandeln sollte. Diese Krystalle waren durchsichtig und farblos; sie zersetzten sich durch Wasser, schmolzen in gelinder Wärme und sublimirten sich dann, aber mit Zersetzung, indem sie darauf nicht wieder krystallisirten. Ihre Zusammensetzung, welche folgendermassen gefunden wurde:

Phosphor	12,0
Brom	84,2
Sauerstoff und Verlust	3,8,

veranlasst die Frage; ob sie nicht eine isomerische Modification von dem flüssigen Phosphoracibromid sind?

Brom, specif. und latente Wärme desselben.

Regnault[1]) hat die specifische Wärme des Broms bestimmt. Für das flüssige Brom fand er sie = 0,11294 zwischen 48°,35 und 11°,57; = 0,11094 zwischen + 48° und 10°, und = 0,10513 zwischen + 10° und — 7°,3. Das Brom erstarrt bei — 7°,32 und die specifische Wärme desselben zwischen — 77°,75 und — 22°,26 ist = 0,08413. Die latente Wärme desselben ist = 26,185.

Bromwasserstoff und Jodwasserstoff.

Zur Bereitung von Bromwasserstoff oder Jodwasserstoff empfiehlt Mené[2]) die Anwendung von krystallisirtem unterphosphorigsaurem Kalk (4 Theile) oder krystallisirtem schwefligsaurem Natron (6 Theile). Sie werden mit 1 Theil Wasser durchfeuchtet und der erstere mit 5 Theilen Brom oder Jod, und das letztere mit 3 Theilen Brom oder Jod versetzt. Der Bromwasserstoff entwickelt sich dann ohne Erwärmung des Gemisches, aber für die Entwickelung von Jodwasserstoff muss Wärme angewandt werden. Das entwickelte Gas wird dadurch gereinigt, dass man es durch Amianth filtriren lässt und dann über Quecksilber auffängt. Die Reaction geschieht dabei nach folgender Vorstellung:



$$4Br + \dot{Ca}P + 4\dot{H} = \dot{Ca}\ddot{P} + 4HBr \text{ oder}$$



$$Br + \dot{Na}\ddot{S}\dot{H} = \dot{Na}\ddot{S} + HBr.$$

Jodcyan im Jod.

Die Verunreinigung des Jods mit Jodcyan, welche schon früher beobachtet worden, ist wiederum von

---

1) Ann. d. Ch. et de Phys. XXVI, 268.

2) Compt. rend. XXVIII, 478.

Klobach[1]) bestätigt worden, welcher bei der Sublimation von 80 Pfund des im Handel vorkommenden Jods nicht weniger als 12 Unzen Jodcyan in langen weissen Krystallen sublimirt bekam.

Fluor, Aequivalentgewicht desselben.

In der Ueberzeugung, dass Fluor in seinen chemischen Verhältnissen nicht eben so gut mit Chlor, Jod und Brom verglichen werden könne, als wie mit Sauerstoff, Schwefel u. s. w., woraus wiederum folgen würde, dass es ein Aequivalentgewicht haben muss, welches ein Multiplum von dem des Wasserstoffs ist, hat Louyet[2]) einige Untersuchungen ausgeführt, um diese Ansicht zu beweisen. Bei 3 Versuchen, in denen er natürlichen Flussspath mit Schwefelsäure zersetzte, bekam er 173,53 Theile schwefelsauren Kalk aus 100 Theilen Fluorcalcium, und dieselbe Quantität von dem neuen Kalksalz wurde auch erhalten, als er den Versuch mit künstlich bereitetem Fluorcalcium wiederholte. Legt man hier das Atomgewicht des Schwefels = 200 und das des Calciums = 250 für die Berechnung zu Grunde, so führen jene Bestimmungen zu einem Aequivalentgewicht von 240 für das Fluor. Inzwischen glaubte Louyet, diesen Werth doch auch noch auf anderen Wegen als den wahren prüfen zu müssen, und er bereitete daher Fluornatrium und zersetzte dieses mit Schwefelsäure; aber da er dabei als Mittel von 3 Versuchen 168,467 Theile schwefelsaures Natron aus 100 Theilen Fluornatrium bekam, was mehr beträgt als erhalten werden musste, wenn man das Aequivalentgewicht des Fluors zu 240 annimmt, und da ausserdem das Atomgewicht des Natriums nach Pelouze =

---

1) Archiv der Pharmac. LX, 34.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XXV, 291.

287,2 nicht als völlig sicher anzusehen seyn soll, so ist er der Ansicht, dass man auf eine nach diesen Versuchen berechnete Aequivalentzahl für das Fluor kein völliges Vertrauen haben könne, und dieses um so viel mehr, da diese Versuche nicht mit einer solchen Genauigkeit angestellt werden konnten, dass nicht Veranlassungen zu Verlusten sehr wahrscheinlich gewesen wären. Er zog es daher vor, von Neuem den natürlichen Flussspath mit Schwefelsäure zu behandeln, aber er reinigte das völlig durchsichtige Mineral vorher erst durch angemessenes Behandeln mit Salzsäure. Indem er nun bei 6 Versuchen 174,2, 174,4, 174,5, 174,4, 174,35, und 174,35 Theile schwefelsauren Kalk von 100 Theilen Fluorcalcium bekam, also als Mittel 174,36 Theile, und da ein Aequivalentgewicht für das Fluor von 237,5 voraussetzt, dass dieses Gewicht hätte 174,358 betragen sollen, so hält er es für entschieden, dass die Zahl 237,5 das richtige Aequivalentgewicht für das Fluor ausdrückt, was nur um 1,67 höher ist, als Berzelius gefunden hat, wenn man nämlich dessen Zahlenresultate mit der Zahl 250 für Calcium und 200 für Schwefel berechnet. Um diese Zahl zu controliren, versuchte Louyet die Zersetzung von Fluorbarium mittelst Schwefelsäure, nachdem das Salz in starker und siedender Salpetersäure aufgelöst worden war. Dabei bekam er als Mittel von 3 Versuchen 133,1 Theile schwefelsauren Baryt von 100 Theilen Fluorbarium, aber sowohl die Schwierigkeit ein reines Fluorbarium darzustellen, als auch die Unsicherheit, mit welcher noch das Atomgewicht des Bariums behaftet ist, veranlassen ihn mit Grund zu der Ansicht, dass auf diese Versuche keine zuverlässige Berechnung gegründet werden könne. Drei neue Versuche mit künstlich

bereitetem Fluorcalcium gaben als Mittelzahl 174,167 schwefelsauren Kalk, und bei Versuchen mit Fluorblei bekam er als Mittelzahl 123,56 Theile schwefelsaures Bleioxyd von 100 Theilen Fluorblei, welchem Resultat er jedoch keinen grossen Werth zuerkennt, sondern er nimmt es in Folge der ersteren Versuche als bewiesen an, dass das Aequivalentgewicht des Fluors 237,5, d. h. 19 Mal grösser als das des Wasserstoffs ist. Natürlicherweise dürfte es gewagt erscheinen, wenn man die von Louyet bestimmte Zahl nicht als sicher annehmen wollte, aber wenn man seine Abhandlung aufmerksam durchliest und sich dabei eine Menge von Fragen stellt, welche wichtig zu seyn scheinen, und welche zu beantworten sind, ehe man sich auf diese Zahl vollkommen verlassen kann, indem man dabei auf eine Menge von Einwürfe stösst, welche von ihm weder aufgestellt noch widerlegt worden sind, so will es mir scheinen, dass der bestimmten Zahl kein grösserer Werth zuerkannt werden kann, und dieses um so viel mehr, da alle die Einwürfe, welche man sowohl gegen die Versuche von Louyet als auch von Berzelius machen kann, viel eher zu dem Resultat führen, dass auch die frühere niedrigere für das Aequivalentgewicht des Fluors bestimmte Zahl aller Wahrscheinlichkeit nach wohl etwas zu hoch, aber nicht zu niedrig ist.

Schönbein[1]) hat gezeigt, dass Kohlenpulver eine desoxydirende Wirkung hat, selbst wenn Lösungen damit geschüttelt werden, und dass dadurch sowohl Eisenoxydsalze als auch Quecksilberoxydsalze mehr oder weniger zu Oxydulsalzen reducirt werden, wenn Kohlenstoff.

1) Poggend. Ann. LXXVIII, 521.

man die Lösungen dieser Salze mit Kohlenpulver schüttelt.

Esprit[1]) hat einige Versuche über das Vermögen der Kohle, Salze und gewisse organische Körper aus ihren Lösungen auszufällen, angestellt, und er zieht aus den Resultaten den allgemeinen Schluss, dass diese Eigenschaft den Kohlen nicht bloss in Folge ihrer Porosität zukommt, sondern dass sie auch durch eine eigne Affinität bedingt sey. Diesen Schluss glaubte er in Folge der Resultate von ähnlichen Versuchen ziehen zu können, welche er mit Bimstein und Platinschwarz anstellte, von welchen beiden Körpern sich das letztere zwar etwas mehr durch sein entfärbendes Vermögen von gewissen Stoffen auszeichnet, aber doch diese Eigenschaft bald verliert. Im Uebrigen lässt sich kein Auszug aus der Abhandlung machen.

Siedepunkt der Kohlensäure.

Regnault[2]) hat den Siedepunkt der Kohlensäure bestimmt und er hat ihn bei 767,3 M. M. Barometerhöhe zu — 78°,16 gefunden. In einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether sank das Luft-Thermometer auf — 78,26.

Oxalsäure mit Salpetersäure.

Reinsch[3]) giebt an, dass die glasglänzenden Krystalle, welche sich beim Erkalten einer Lösung von verwitterter Oxalsäure in etwas warmer rauchender Salpetersäure absetzen, eine Verbindung von gleichen Aequivalenten Oxalsäure und Salpetersäure sind, die sich durch Wasser zersetzt, und welche in freier Luft fortwährend Salpetersäure abgeben, wobei sie weiss werden und bedeutend aufschwellen.

1) Journ. de Pharm. XVI, 192. 264.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XXVI, 257.
3) Jahrb. für pract. Pharm. XVIII, 189.

Da ich es nicht für zweckmässig halte, an jedem betreffenden Orte die übrigen Doppelsäuren aufzuführen, welche Salpetersäure enthalten, und welche, gleichwie die Verbindung mit Oxalsäure, nur angedeutet worden sind, ohne dass sie genauer untersucht wurden, so halte ich es für hinreichend anzuführen, dass nach Reinsch ähnliche Verbindungen existiren mit Borsäure, Citronensäure, Bernsteinsäure, Weinsäure und Benzoesäure, und was die Verbindung mit der letzteren anbetrifft, so scheint er keine Kenntniss über die hierhin gehörende Verbindung gehabt zu haben, welche schon lange in der Wissenschaft bekannt gewesen ist.

Bor, Atomgewicht desselben.

Laurent[1]) giebt an, dass sich Wasserstoffgas entwickelt, wenn man Eisen in Borax wirft, der eine Zeitlang geschmolzen erhalten worden ist. Da dieses nur davon herrühren kann, dass der geschmolzene Borax noch etwas Wasser enthält, so vermuthete er, dass das bisher für Bor angenommene Atomgewicht = 136,2, welches sich auf den Wassergehalt im Borax gründet, eine Berichtigung erfordere, und da er bei 2 Versuchen den Wassergehalt im Borax zu 47,15 und 47,2 gefunden hatte, während Berzelius darin nur 47,1 Proc. fand, so ist er der Ansicht, dass das Atomgewicht des Bors, wenn man die Borsäure als $\dddot{B}r$ betrachtet, = 137,5 oder 11 Mal so gross als das Aequivalentgewicht des Wasserstoffs sey.

Krystallisirte Oxyde.

Daubree[2]) hat gezeigt, dass wenn man Titanchlorid, Zinnchlorid und Chlorkiesel mit Wasser durch ein glühendes Porcellanrohr leitet, Titansäure, Zinnoxyd und Kieselsäure gebildet werden, die sich da-

1) Compt. rend. XXIX, 7.
2) Das. XXIX, 227.

bei in Krystallen absetzen. Die Krystalle der Titansäure und des Zinnoxyds stimmen mit denen des Brookits überein. Das specif. Gewicht des Zinnoxyds ist 6,72. Dasselbe ist farblos und so hart, dass es Glas ritzt. Die auf diese Weise gebildete Kieselsäure besitzt einen muschligen Bruch und eine warzige Oberfläche, an der man hier und da Krystallflächen bemerkt. Sie setzt sich an den Stellen des Rohrs ab, welche ausserhalb des Ofens liegen, und welche nicht über + 300° erhitzt sind.

Specifische Wärme des Kaliums.

Regnault[1]) hat die specif. Wärme des Kaliums in niedriger Temperatur bestimmt, und er hat sie mit der des Blei's unter denselben Umständen verglichen. Er fand sie bei dem Versuche, auf welchen er das grösste Vertrauen setzt, 5,4 Mal grösser als die des Blei's. Da nun das Gesetz, nach welchem sich die specifische Wärme der Körper umgekehrt verhält, wie ihre Atomgewichte, nicht gültig bleibt, wenn man für das Kalium das von Berzelius bestimmte Atomgewicht annimmt, dass es aber auch für das in Rede stehende Metall vollkommen geltend bleibt, wenn man das Atomgewicht halbirt, so glaubt Regnault, dass dieses geschehen müsse, und dass also das Kali als aus 2 Atomen Kali und 1 Atom Sauerstoff zusammengesetzt zu betrachten sey = $\dot{K}$. Dass die Atomgewichte für Silber und Natrium halbirt werden sollen, hat er schon früher darzulegen gesucht, wobei er sich ebenfalls auf die an diesen Körpern beobachtete specifische Wärme stützt. Bevor man jedoch eine solche Halbirung der Atomgewichte dieser Körper annimmt, dürfte es aber wohl noch erst erforderlich werden, die Zusammensetzung der Superoxyde dieser

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXVI, 261.

Metalle zu untersuchen, und die Atomgewichte sämmtlicher Elemente mit aller Schärfe zu bestimmen. Dabei können dann vielleicht umfassende Ansichten entstehen, welche, wenn man sie einer gemeinschaftlichen Betrachtung unterwirft, solche Gründe herausstellen, dass sich richtigere Auffassungen, als die gegenwärtigen, geltend machen. Wenn man aber auf den Grund einer Abweichung und dieser nur in einem Falle, welcher gewiss noch als nur ein hypothetischer angesehen werden kann, eine Störung in unseren älteren Ansichten, welche uns mit sicheren Schritten vorwärts geführt haben, machen wollte, so würde man wahrscheinlich der Zeit und der Erfahrung zuvorkommen und eben dadurch Gefahr laufen, häufig gezwungen zu werden, Veränderungen in wichtigen Theilen vorzunehmen, und folglich das leitende Princip verlieren, welches sich bis jetzt von grosser Wichtigkeit gezeigt hat. Eine andere Sache aber ist es, wenn Chemiker selbst Fragezeichen für alle solche Einzelheiten im Bereiche der Wissenschaft aufstellen, welche einer genaueren Erforschung bedürfen.

Atomgewicht des Bariums.

Zur Bestimmung des Atomgewichts für Barium hat Struve[1]) die Methode von Berzelius wiederholt, nach welcher ein bestimmtes Gewicht von Chlorbarium in schwefelsauren Baryt verwandelt wird. Hundert Theile Chlorbarium gaben bei 2 Versuchen 112,0912 und 112,0964 Theile schwefelsauren Baryt, wovon das Mittel 112,0938 ist. Berzelius erhielt die Zahl 112,175. Aber Struve bemerkt, dass derselbe wahrscheinlich vergessen habe, diese seine eignen Versuche nach den neueren von ihm für Chlor

1) Öfversigt af K. Vet. Acad. Förhandl. VI, 165.

und Schwefel angewandten Atomgewichten zu berechnen, weil, wenn sie nach S = 200,75 berechnet werden, das Atomgewicht des Bariums = 850,107 wird, anstatt 855,51, welches Berzelius aufstellt. Berechnet man aber die Versuche sowohl von Berzelius als auch die von Struve nach dem jetzt wahrscheinlichsten Atomgewichten für Schwefel = 200 und für das Aequivalent des Chlors = 443,28, und berechnet man ferner auch mit Zugrundelegung des Atomgewichts vom Silber = 1350 das Atomgewicht des Bariums nach den übereinstimmenden Versuchen, welche sowohl Berzelius als auch Pelouze durch Zersetzung eines bestimmten Gewichts von Chlorbarium mit salpetersaurem Silberoxyd ausgeführt haben, so erhält man folgende ungleiche Atomgewichte für das Chlorbarium:

1. Berzelius, berechnet nach d. Chlorsilber = 855,540
2. Pelouze, — — — — = 858,891
3. Berzelius, — nach d. schwefelsaur. Baryt = 843,947
4. Struve, — — — — = 851,620

Ungeachtet also die von den verschiedenen Experimentatoren angestellten Versuche in ihren procentischen Werthen mit einander in den beiden verschiedenen Reihen sehr wohl übereinstimmen, so stellen sie doch, wie wir sehen, in der Schluss-Bestimmung des Atomgewichts für Barium so grosse Unterschiede heraus, dass eine Differenz von 14,94 innerhalb der Grenzen stattfindet. Wollten wir in einem solchen Falle sagen, dass uns das Atomgewicht des Bariums bekannt sey, so wäre das gewiss unrichtig, aber es will doch scheinen, wie wenn das Atomgewicht um die Zahl 850 schwankt, und dass also das Barium zu den Körpern gehören dürfte, deren Atomgewichte Multipla von dem des Wasserstoffs sind.

Atomgewichte von Lanthan und Didym.

Marignac[1]) hat gesucht, über die Atomgewichte von Lanthan und von Didym eine genauere Kenntniss zu erlangen, als wir bisher davon hatten. Als er aus dem Gemeng dieser Erden mit Ceroxyd die ersteren zuerst mit einer schwächeren und darauf mit einer stärkeren Salpetersäure ausgezogen hatte, verdunstete er die Lösung und glühte den Rückstand zum Austreiben der Salpetersäure. Dann wiederholte er dieselbe Behandlung mit schwacher Salpetersäure (1 Theil Säure und 200 Theile Wasser), um die Erden auszuziehen und das Ceroxyd zurückzulassen. Nachdem er diese Behandlung noch mehrere Male wiederholt hatte, wandte er Mosander's Methode an, um Lanthan und Didym von einander zu trennen, welche darin besteht, dass diese Erden in wasserfreie Verbindungen mit Schwefelsäure verwandelt werden, die man dann in Wasser von + 5° bis 6° auflöst, worauf aus der Lösung durch Erwärmen bis zu + 30 bis 35° das schwefelsaure Lanthan mit einer geringen Menge von schwefelsaurem Didym ausgefällt wird. Auch diese letzte Behandlung wurde so oft wiederholt, bis sich das schwefelsaure Lanthansalz völlig weiss zeigte. Die Mutterlauge, welche das schwefelsaure Didym und schwefelsaures Lanthan enthielt, wurde langsam verdunstet, wobei ein rötheres Salz in grossen Krystallen und ein heller gefärbtes Salz in kleineren Krystallen daraus anschoss. Das gefärbte Salz, welches am reichsten an Didym ist, wurde rein ausgelesen und dieselbe Behandlung damit noch mehrere Male wiederholt. Inzwischen konnte Marignac kein Mittel auffinden, um sich dadurch von der völligen Reinheit des Didymsalzes überzeugen zu können.

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXVII, 223.

In Betreff der Methoden, welche Marignac zur Trennung von Lanthan und Didym anwandte, erwähnt derselbe, dass wenn man die gemengten Erden glüht und man sie dann mit sehr verdünnter Salpetersäure behandelt, sich zwar vorzugsweise Lanthan mit Zurücklassung von Didym auflöse, und dass, wenn man die Verbindungen dieser Erden mit Oxalsäure in vieler Salzsäure auflöse und die Lösung verdunste, das röthere Didymsalz daraus wohl zuerst anschiesse, dass man aber auf beide Weisen nur eine wenig approximative Trennung erreichen könne, weshalb man am Ende immer seine Zuflucht zur Krystallisation der schwefelsauren Salze nehmen müsse.

Schwefelsaures Lanthan schiesst in kleinen, farblosen, sechsseitigen Prismen an, welche sechsseitig zugespitzt sind, und dieses Salz, welches also in demselben Systeme wie das Ceroxydulsalz krystallisirt, gehört dem rhombischen System an, und es enthält, gleichwie dieses, 3 Atome Wasser. Das schwefelsaure Didym schiesst dagegen in glänzenden dunkelrothen Krystallen an, welche von einem geschobenen rhombischen Prisma herstammen, und welche 3 Atome Wasser enthalten. Die Krystallform beider Salze ist von Marignac genauer beschrieben worden.

Marignac hat dann auf dieselbe Weise, welche er zur Bestimmung des Atomgewichts von Cer anwandte [1]), und mit Zugrundelegung des von ihm für Barium bestimmten Atomgewichts = 856,77 [2]), das Atomgewicht des schwefelsauren Lanthans bestimmt, und dabei folgende Resultate erhalten:

---

1) Jahresbericht XXIX, 84.
2) Das. XXIX, 42.

Versuche	Schwefelsaures Lanthan in Grammen	Chlorbarium Minimum	Chlorbarium Maximum	Atomgewicht des schwefelsauren Lanthans Maximum	Minimum	Mittel
1	11,644	11,765	12,825	1185,8	1180,3	1183,0
2	12,035	13,195	13,265	1185,7	1179,4	1882,5
3	10,690	11,669	11,749	1190,9	1182,8	1186,8
4	12,750	13,920	14,000	1190,7	1183,9	1187,3
5	10,757	11,734	11,814	1191,8	1183,7	1188,7
6	12,672	13,813	13,893	1192,6	1b85,8	1189,2
7	9,246	10,080	10,160	1192,4	1184,3	1188,3
8	11,292	11,204	11,264	1194,2	1187,8	1191,0
9	10,192	11,111	11,171	1192,5	1186,1	1189.3

Schliesst man nun von diesen Versuchen 1, 2 und 8 aus, welche gar sehr von dem Mittel abweichen, so erhält man die Zahl 1188,3 für das Atomgewicht des schwefelsauren Lanthans.

Inzwischen glaubte Marignac kein völliges Vertrauen auf diese Zahl setzen zu können, und er stellte daher noch zwei andere Versuche auf diese Weise an, dass er schwefelsaures Lanthan durch im Ueberschuss hinzugefügtes Chlorbarium zersetzte und nachher den in der Lösung befindlichen Baryt mit Schwefelsäure ausfällte und diesen letzteren Niederschlag wog, gleichwie auch den ersten. Aus diesen Daten konnte er dann das Atomgewicht des schwefelsauren Lanthans berechnen, und die beiden ausgeführten Versuche gaben folgende Resultate:

Schwefelsaures Lanthan	Chlorbarium	Schwefelsaurer Baryt Erster Niederschlag	Schwefelsaurer Baryt Zweiter Niederschlag	Berechnet	Atomgewicht des schwefelsauren Lanthans
4,346	4,758	5,364	0,115	5,329	1187,4
4,733	5,178	5,848	0,147	4,803	1188,3,

und indem er nun diese Zahlen mit den vorhin erhaltenen vergleicht, hält Marignac die Zahl 588 für den wahrscheinlichsten Ausdruck des Atomgewichts

von Lanthanium, welche also auf das Genaueste mit der für Cerium übereinstimmt. Die älteren Atomgewichte für das Lanthanium sind folgende: Coubine = 451,88, Rammelsberg = 554,88, Mosander = 580 und Hermann = 600.

Was das Didymium anbetrifft, so besassen wir für dieses Metall noch keine Atomgewichts-Bestimmung. Aber Marignac hat nun nach der angeführten Methode 4 Versuche darüber angestellt, und dabei folgende Resultate erhalten:

Schwefelsaures Didym	Chlorbarium	Schwefelsaurer Baryt Erster. Niederschlag	Schwefelsaurer Baryt Zweiter Niederschlag	Berechnet	Atomgewicht des schwefelsauren Didyms
3,633	3,902	4,412	0,084	4,373	1210,4
4,862	4,227	4,679	0,075	4,662	1206,9
3,330	3,552	4,027	0,088	3,980	1218,7
1,381	1,477	1,681	0,014	1,655	1219,9.

Da jedoch die Didymerde schwerlich als frei von eingemengtem Lanthan angesehen werden konnte, dessen Einmengung immer ein zu niedriges Atomgewicht veranlassen würde, so ist Marignac der Ansicht, dass die höchste unter den gefundenen Zahlen als die wahrscheinlichste angesehen werden müsse, und dass also das Atomgewicht des Didymiums wenigstens zu 620 angenommen werden könne.

Tellur.

Hartung-Schwarzkopf[1]) giebt im Widerspruch mit früheren Angaben an, dass sich das schwarze amorphe Tellur, so wie es durch Fällung einer Lösung von telluriger Säure mit schwefliger Säure erhalten wird, nicht in concentrirter Salpetersäure auflöse, selbst wenn man es damit koche.

Arsenik ist nicht isomorph mit dem Schwefel.

G. Rose[2]) hat die Gründe genauer geprüft, wel-

1) Archiv der Pharm. LVIII, 150.
2) Poggend. Ann. LXXVI, 75.

che **Breithaupt**, **Frankenheim** und **Kobell** für die Annahme der Isomorphie des Arseniks mit dem Schwefel angegeben. Nachdem er dabei so wohl die Krystallform als auch die chemische Zusammensetzung von Schwefelkies, Speerkies, Arsenikkies, Arsenikeisen, Kobaltglanz, Spieskobalt, Amoibit und Plinian in Ueberlegung und Vergleichung gezogen hatte, hält er jene Gründe, welche für die Isomorphie der in Rede stehenden Körper angeführt worden sind, nicht so beschaffen, dass sie eine strengere Kritik aushalten können.

Göpel[1]) hat die Methoden genauer geprüft, welche bis jetzt für die Bereitung von Jodarsenik AsJ^3 angegeben worden sind, wobei er nicht bloss die Kosten der Bereitung nach den verschiedenen Methoden, sondern auch die Reinheit berücksichtigt, welche dieses Präparat nach den ungleichen Methoden bekommt. Die vortheilhafteste Bereitungsmethode besteht nach ihm darin, dass man ein Gemenge von 2 Theilen trocknem Jod und 1 Theil pulverisirtem Arsenikmetall in einer Digerirflasche auf dem Sandbade in einer möglichst niedrigen Temperatur zusammen schmilzt, und die Masse, nachdem das Schmelzen eine Zeitlang fortgesetzt worden, und dieselbe erkaltet ist, mit Alkohol behandelt, welcher mit Leichtigkeit das gebildete Jodarsenik und noch etwas freies Jod auflöst. Die Lösung wird dann von dem ungelösten Arsenik abgegossen und so lange Arsenikwasserstoffgas hinein geleitet, bis sie nur noch schwach gelb gefärbt ist, worauf man sie bei + 50° verdunstet, wobei dann das Jodarsenik in rothen Krystallen daraus anschiesst. Auf diese Weise bekommt man Jodarsenik.

1) Archiv der Pharm. LX, 129.

33 Proc. Jodarsenik von der angewandten Jodquantität.

Schwefelantimon. Kermes minerale.

Derouen [1]) hat die Angaben mehrerer Chemiker und Pharmaceuten über die Bereitung von Kermes minerale geprüft, aber da seine Untersuchungen nur den Zweck gehabt zu haben scheinen, nur die Methoden zu erproben, welche das schönste Präparat liefern, und nach welchen dasselbe am schnellsten bereitet werden kann, und da sie durchaus nicht die Reinheit oder chemische Zusammensetzung der Producte aufklären, so glaube ich hier nur das Erscheinen der betreffenden Abhandlung anführen zu müssen.

Molybdän.

Nachdem man auf Grund früherer Versuche über das Atomgewicht des Molybdäns darlegen gekonnt hat, dass das Doppelsalz, welches durch Auflösen der Molybdänsäure in Ammoniak und Verdunsten der Lösung am leichtesten gebildet und krystallisirt erhalten wird, in seiner Zusammensetzung der Formel $\dot{A}m\dddot{M}o^{2} + \dot{A}m\dddot{M}o^{3} + 3\dot{H}$ entspricht, hat nun Berlin [2]) versucht, durch eine genauere Bestimmung der darin eintretenden Quantität von Molybdänsäure das von mir und Struve angegebene Atomgewicht des Molybdäns zu controliren. Als Berlin dieses Salz auf die Weise analysirte, dass er das vorher über Schwefelsäure im luftleeren Raume völlig getrocknete Salz mit Salpetersäure durchfeuchtete und dann erhitzte, bis die überschüssige Salpetersäure und das salpetersaure Ammoniumoxyd ausgetrieben worden waren, fand er bei 4 Versuchen, dass der procentische Gehalt an Molybdänsäure darin 81,598, 81,612, 81,558 und 81,555 beträgt. Geschieht nun die Berechnung

---

1) Journ. de Pharm. XV, 1.

2) Öfvers. af K. Vet. Acad. Förhandl. VI, 89.

nach N = 175 und H = 12,5, so entsprechen diese Zahlenwerthe einem Atomgewicht für das Molybdän von = 875,75, 875,57, 875,42 und 875,25 oder im Mittel 875,75, wodurch also das Atomgewicht bestätigt wird, welches im vorigen Jahresberichte, S. 53, als das wahrscheinlichste für dieses Metall aufgestellt worden ist.

Berlin giebt ferner an, dass, wenn man das so eben angeführte molybdänsaure Ammoniumoxyd mit seiner doppelten Gewichtsmenge oder mit noch mehr Molybdänsäure vermische und damit in einem verschlossenen Gefässe bis zum Schmelzen erhitze, man nach dem Ausziehen der überschüssigen Molybdänsäure mit Ammoniak ein metallisch glänzendes, in Braungelb und Violett schimmerndes Pulver erhalte, welches weder von Salzsäure noch von Schwefelsäure angegriffen werde, und welches in Folge der Analyse, bei welcher 68,306 Proc. Molybdän darin gefunden wurden, von neutralem molybdänsaurem Molybdänoxyd ausgemacht zu werden scheine, welches nach der Formel $\dot{M}o\dddot{M}o^{2}$ berechnet 68,348 Proc. Molybdän enthält.

Das dreifach-saure molybdänsaure Ammoniumoxyd ist von Berlin auf den Gehalt an $\dot{A}m$ und $\dddot{M}o$, aber nicht auf den Wassergehalt analysirt worden. Er hat jedoch dieses Salz nicht immer nach Belieben darstellen können, indem es sich zuweilen als eine körnige, am Glase haftende Krystallkruste absetzte, welche in kaltem Wasser schwer aber in siedendem Wasser ziemlich leicht löslich war. Beim Trocknen schrumpfte es sehr zusammen.

Endlich giebt Berlin an, dass wenn man die Lösung des gewöhnlichen Ammoniumoxydsalzes unter

stetem Umrühren mit Salzsäure oder Salpetersäure vermischt, ein Punkt eintritt, bei welchem die Flüssigkeit zu einem Brei von Krystallnadeln erstarrt, welche, wiewohl in kaltem Wasser nur unbedeutend löslich, sich sehr bemerkbar in siedendem Wasser auflösen, und welche nach dem Trocknen über Schwefelsäure sich bei der Analyse als ein vierfach-saures Salz mit Wasser = $\dot{A}m\dddot{M}o^4 + 2\dot{H}$ herausstellten.

Titan. Wöhler[1]) hat eine schöne Untersuchung über das Titan ausgeführt, und wiewohl die ausführlichere Beschreibung der dabei erhaltenen Resultate erst 1 Jahr später mitgetheilt worden ist, so will ich doch diese letztere für den folgenden Bericht darüber anwenden.

Die kupferrothen kubischen Krystalle, wie sie sich bekanntlich in einigen Hohöfen bilden, sind nicht, wie man bisher glaubte, metallisches Titan, sondern sie sind eine Verbindung von Cyantitan mit Stickstofftitan = $TiC^2N + 3Ti^3N$. Erhitzt man sie im trocknen Chlorgas, so bildet sich flüssiges Titanchlorid, aber zugleich erhält man viele kleine gelbe Krystalle sublimirt, welche eine Verbindung von Titanchlorid und Cyanchlorid sind. Schmilzt man die cubischen Titankrystalle nach dem Pulverisiren mit Kalihydrat, so entwickelt sich Ammoniak, während titansaures Kali gebildet wird. Glüht man sie in einem Porcellanrohre, während Wasserdampf dadurch geleitet wird, so entwickelt sich Wasserstoffgas, und wird dieses in Wasser geleitet, so giebt dieses nachher Reactionen auf Ammoniak und auf Cyanwasserstoff, und wendet man zu diesem Versuche nicht zerkleinerte Krystalle an, so sieht man unter einem Mikroscope, dass die gebildete Titansäure von Krystallen ausgemacht wird,

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXXIII, 34.

welche nicht die Form des Rutils, sondern die des Anatas haben, und dass sie gleichwie diese meistens eine nelkenbraune Farbe besitzen.

Die cubischen Krystalle werden durch Behandeln mit concentrirter Salzsäure, Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure gereinigt, aber selbst nach dieser Behandlung enthalten sie noch ungefähr 0,921 Proc. Graphit, den man unter einem Mikroscop darin entdecken kann, und welcher zurückbleibt, wenn man sie mit Chlorgas behandelt. Man hätte vermuthen können, dass dieser Gehalt an Kohle die Ursache zur Bildung von Chlorcyan gewesen wäre, und zwar in Folge seiner Einwirkung auf das Stickstofftitan; aber wird reines Stickstofftitan in der Wärme mit Chlorgas behandelt, nachdem man es vorher mit Kohlenpulver vermischt hat, so bekommt man kein Chlorcyan. Bei der Analyse der in Rede stehenden Krystalle wurde das Titan als Titansäure bestimmt, darin verwandelt theils durch Glühen der Krystalle in Sauerstoffgas, und theils durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali. Die Berechnung geschah mit der Voraussetzung, dass 1 Atom Titan 301,55 wiegt. Der Stickstoff wurde gasförmig erhalten zugleich mit gebildeter schwefliger Säure und Kohlensäure, als die Krystalle mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen wurden. Der Kohlenstoff wurde durch Schmelzen mit Bleioxyd bestimmt (Kupferoxyd und Quecksilberoxyd wurden ebenfalls reducirt), indem sich unter Bildung von Kohlensäure metallisches Blei reducirte; wird dann von der gebildeten Kohlensäure die Quantität abgezogen, welche von dem mechanisch anhängenden Graphit herrührt, so kann daraus leicht die Quantität von Kohlenstoff berechnet werden, wel-

che in Gestalt von Cyan darin eingetreten ist. Auf diese Weise bekam Wöhler folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet			
Ti^{10}	77,26	78,00		Titancyanür	16,21
N^4	18,30	18,11	Oder:	Stickstofftitan	83,76
C^2	3,64	3,89			
Graphit	0,92	100.			
	100,12.				

welche der Formel $TiC^2N + 3Ti^5N$ entsprechen. Wöhler hält es für wahrscheinlich, dass die Bildung der in Rede stehenden Krystalle mit der Bildung von Cyankalium in Hohöfen, wie sie in den letzteren Jahren beobachtet worden ist, im Zusammenhang stehe. Als es dann Titansäure mit wasserfreiem Kaliumeisencyanür in einem verschlossenen Gefässe eine Stunde lang in einer Temperatur erhitzte, worin Nickel schmilzt, so bekam er eine braune poröse Masse, die sich nach der Behandlung mit Wasser und Salzsäure unter einem Mikroscope als aus kupferfarbigen Krystallnadeln und aus Kohle bestehend zeigte, welche in der Luft zu Titansäure verbrannte, die ferner beim Erhitzen mit Kupferoxyd verbrannte, durch Schmelzen mit Kalihydrat Ammoniak entwickelte und beim Erhitzen in Chlorgas Titanchlorid und Cyanchlorid gab. Zinken's Angabe, dass diese cubischen Krystalle etwas flüchtig seyen, scheint auch von Wöhler bestätigt worden zu seyn.

Der kupferfarbige Körper, welcher beim Erhitzen von Titanchlorid-Ammoniak in Ammoniakgas erhalten wird, ist ebenfalls nicht, wie man bisher glaubte, metallisches Titan, sondern er ist Stickstofftitan, aber zusammengesetzt nach der Formel Ti^3N^2, indem Wöhler darin fand:

	Gefunden	Berechnet
Ti^2	72,24	72,1
N^3	27,76	27,9

Das chemische Verhalten desselben beim Erhitzen mit Kalihydrat und Wassergas ist dem der cubischen Krystalle ähnlich, aber in Chlorgas gibt es beim Erhitzen nur Titanchlorid und kein Titancyanchlorid. Leicht reducirbare Metalloxyde geben damit im Glühen Titansäure. Beim Glühen in der Luft liefert es citronengelbe Titansäure.

Erhitzt man Titansäure in Ammoniakgas und lässt man sie dann darin erkalten, so erhält man ein dunkles violettes Pulver, ähnlich aussehend, wie sublimirter Indigo, und dasselbe ist ein nach der Formel TiN zusammengesetztes Stickstofftitan, welches bei der Analyse folgende Resultate gab

	Gefunden	Berechnet
Ti	64,66	63,269
N	35,34	36,731,

und welches beim fortgesetzten Erhitzen in Ammoniakgas oder noch besser in Wasserstoffgas Stickstoff abgibt und allmälig in die folgende Verbindung übergeht, nämlich in

Ti^5N^3, welche jedoch am besten durch starkes Erhitzen von Ti^3N^2 in Wasserstoffgas bereitet wird. Diese Verbindung besteht aus

	Gefunden		Berechnet
Ti^5	74,13	73,94	74,16
N^3	25,87	26,06	25,84.

Sie ist messinggelb und scheint auch gebildet zu werden, wenn man Titansäure in dem Gas von Cyan oder Cyanwasserstoff erhitzt. Wahrscheinlich ist sie eine Verbindung von 2 verschiedenen Titanstickstoffen.

Metallisches Titan stellte Wöhler nach Berze-

lius Methode dar, nämlich durch Erhitzen von Kaliumtitanfluorür mit Kalium. Nach dem Ausziehen mit Wasser und Abschlämmen der Titansäure bleibt dann metallisches Titan zurück, welches bei 100facher Vergrösserung Metallglanz und eine Eisenfarbe zeigt. Wird dieses Pulver in eine Lichtflamme geworfen, so entzündet es sich mit äusserster Lebhaftigkeit unter Hervorbringung eines starken Lichts und Wärme. Eben so verhält es sich auch in Chlorgas. Beim Erhitzen mit Mennige oder Kupferoxyd oxydirt es sich mit starker Feuer-Erscheinung. Es zersetzt Wasser und entwickelt daraus Wasserstoffgas, wenn man es damit kocht. Beim Erwärmen mit Salzsäure entwickelt es Wasserstoffgas, die entstehende Lösung ist farblos und enthält wahrscheinlich Ti€l; setzt man aber Ammoniak zu dieser Lösung, so schlägt sich schwarzes Oxyd nieder, welches dann unter Entwickelung von Wasserstoffgas erst blau und dann weiss wird.

Demoly [1]) hat ebenfalls eine Untersuchung gewisser Titan-Verbindungen ausgeführt. Nachdem er den Rutil analysirt und darin einen Gehalt von 1,8 Procent Kieselsäure gefunden hatte, welche von neueren Analytikern nicht darin angegeben worden ist, vermuthete er, dass diese eingemengte Kieselsäure die Ursache des verschiedenen und niedrigeren Atomgewichts, wie dieses bisher für Titan angegeben worden ist, gewesen sei, im Vergleich zu dem, welches erhalten wird, wenn man dasselbe nach dem von Dumas bestimmten specif. Gewicht des flüchtigen Titanchlorids in Gasform berechnet, wobei man die Zahl 353,554 erhält. Er nahm sich daher vor, das Atomgewicht von Neuem zu bestimmen, und er ging

1) Revue scientif. XXXIV, 325.

dabei, gleichwie Pierre[1]) von der Analyse des Titanchlorids aus, welches er, da es häufig mit Eisenchlorid, freiem Chlor, Chlorsilicium und Wasser verunreinigt ist, von den beiden ersteren durch wiederholte Rectificationen über Quecksilber und Kalium in einen eigends dazu eingerichteten Gefässe reinigte. Darauf leitete er Ammoniakgas in das flüssige Chlortitan, wobei sich Chlortitan-Ammoniak in Gestalt eines weissen Pulvers absetzte, welches er in Ammoniakgas erhitzte, und den Rückstand dadurch wieder in Chlortitan verwandelte, dass er Chlorgas darüber leitete, und das wiedergebildete Chlortitan über Quecksilber und Kalium rectificirte. Drei mit diesem Titanchlorid ausgeführte Analysen gaben folgende Resultate:

Titanchlorid in Grammen.	Titansäure in Grammen.	Chlorsilber in Grammen.
1,470	0,565	4,241
2,330	0,801	6,752
2,880	1,088	8,330,

wonach Demoly für das Chlortitan die folgende Zusammensetzung berechnet:

Chlor	72,02
Titan	27,98.

Geht man aber dabei von dem Gewicht des Chlorsilbers aus, und führt man die Berechnung mit Ag = 1350 und Cl = 443,3 aus, so bekommt man folgende procentische Zusammensetzung:

Chlor	71,43
Titan	28,57

Demoly hat jedoch auf Grund der von ihm angegebenen procentischen Zusammensetzung das Atom

---

1) Jahresb. XXVIII, 70.

des Titans zu 350 berechnet, ungeachtet dieselbe mit den erwähnten Atomgewichten für Silber und Chlor (Demoly hat nicht angegeben, nach welchem Atomgewichten für diese Körper er die Berechnung gemacht hat) zu der Zahl 344,5 führt. Nimmt man dagegen an, dass das Titanchlorid 71,43 Proc. Chlor enthält, so wird das danach berechnete Atomgewicht für Titan = 354,6. Vielleicht können wir aus diesen Bemerkungen den Schluss ziehen, dass die Kenntniss von dem Atomgewicht des Titans durch diese Versuche noch auf keine Weise zur Entscheidung gekommen ist.

Demoly hat die Beobachtung gemacht, dass eine Lösung von Titanchlorid nach einem Zusatz von kohlensaurem Baryt klar bleibt, wenn man sie mit vielem Wasser verdünnt, dass sich aber Titansäure in kleinen glänzenden und in Säuren unlöslichen Blättern daraus abscheidet, wenn man die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, während sich eine in Säuren lösliche Titansäure niederschlägt, wenn man Titanchlorid ohne den Zusatz von kohlensaurem Baryt mit vielem Wasser verdünnt. Nach dieser Beobachtung hat er in ähnlicher Art, wie Fremy bei den Zinnoxyden verfuhr, die von H. Rose bereits bemerkten verschiedenen Modificationen der Titansäure genauer zu studiren gesucht.

Die in Säuren lösliche Modification, welche ich αTitansäure nennen will, enthält in dem Zustande, wie sie durch Fällung aus ihrer Lösung in einer Säure durch kaustisches Ammoniak und Trocknen in freier Luft, bis sie darin nichts mehr an Gewicht verliert, erhalten wird, 26,1 Proc. Wasser, welches der Formel ${}^{\alpha}\ddot{\mathrm{P}}\mathrm{i}^{5} + 5\dot{\mathrm{H}}$ entspricht, indem diese Formel 25,42 Proc. Wasser voraussetzt. Beim Glühen zeigt

sie das bekannte Feuer-Phänomen. Durch Trocknen bei + 140° verliert sie 3 Atome Wasser, dann ist sie in Säuren unauflöslich und schon in die zweite Modification übergegangen. Ihre löslichen Salze krystallisiren leicht, und sie werden aus ihren Lösungen sowohl durch Alkohol als auch durch die Salze von Kali, Natron und Ammoniumoxyd niedergeschlagen. αTitansaures Kali wird entweder durch Kochen der gallertartigen Säure mit überschüssigem Kali oder durch Schmelzen der βTitansäure mit Kalihydrat gebildet. Es krystallisirt leicht in Prismen, so dass es durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann; reagirt alkalisch, ist zerfliesslich und nach der Formel $\dot{K}\,\alpha\ddot{T}i + 4\dot{H}$ zusammengesetzt. Das Natronsalz ist in seinen Eigenschaften sehr ähnlich und nach der Formel $\dot{N}a\,\alpha\ddot{T}i + 4\dot{H}$ zusammengesetzt.

Die in Säuren (ausgenommen concentrirter Schwefelsäure) unlösliche Modification der Titansäure nennt Demoly Metatitansäure, wogegen ich sie βTitansäure nennen will. Diese Modification zeigt beim Glühen kein Feuer-Phänomen. Ihr Hydrat verliert bei + 140° und über Schwefelsäure einen Theil seines Wassers; es besteht aus $\beta\ddot{T}i^3 + 2\dot{H}$, während Demoly dasselbe mit der Formel $Ti^3O^6 + 2\dot{H}$ repräsentirt. Die βtitansauren Salze sind unlöslich und krystallisiren nicht. Das Kalisalz, wie es durch Fällung der Lösung von αTitansäure in Salzsäure mit kohlensaurem Kali erhalten wird, ist nach der Formel $\dot{K}\beta\ddot{T}i^3 + 2\dot{H}$ zusammengesetzt, und wird es mit concentrirter Salzsäure behandelt, so bekommt man ein saures Salz $= \dot{K}\beta\ddot{T}i^6 + 2\dot{H}$. Demoly theilt auch Analysen der entsprechenden neutralen und sauren Salze von Natron und Baryt mit βTitansäure mit.

Lässt man Titanchlorid in feuchter Luft sich selbst überlassen stehen, so verwandelt es sich in eine gallertartige Masse, die von vielem Wasser aufgelöst wird, und aus der Lösung setzt sich dann nach einer gewissen Verdunstung eine Krystallmasse ab, welche nach der Formel $TiCl^2 + 5\dot{H}$ zusammengesetzt ist und welche begierig Feuchtigkeit aus der Luft anzieht.

Das Titanchlorid geht, gleichwie das Zinnchlorid [1], Verbindungen mit den Alkokol- und Aetherarten ein. Die Verbindung mit dem gewöhnlichen Aether krystallisirt leicht und besteht aus $TiCl^2 + 2C^4H^5O$. Vermischt man Titanchlorid unter gehöriger Abkühlung mit Alkohol, so schlägt sich ein Syrup nieder, welcher, wenn man ihn von Neuem in Alkohol auflöst, leicht krystallisirt; die Krystalle werden durch Wasser zersetzt und sind nach der Formel $TiCl^2 + 2C^4H^6O^2$ zusammengesetzt.

Hartung-Schwarzkopf [2]) giebt an, dass das titansaure Alkali, welches durch Schmelzen des Rutils oder des Titaneisens mit kohlensaurem Kali oder Natron gebildet wird, sich weder in kalter noch in warmer concentrirter Schwefelsäure auflöst.

Platin. Salvetat [3]) hat auf die Schwierigkeit aufmerksam gemacht, welche in der Vorherbestimmung des grauen Farbentons besteht, welchen man in Porcellanfabriken häufig am Porcellan hervorzubringen wünscht, und er giebt an, dass man diese Färbung am besten durch Platin erreichen könne. Man vermischt zu diesem Endzweck 1 Theil des aus Platinsalmiak bereiteten metallischen Platin mit 3 Theilen Schmelzfluss,

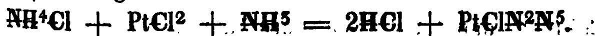
1) Jahresbericht XXVI, 730.
2) Archiv der Pharm. LVIII, 149.
3) Ann. de Ch. et de Phys. XXV, 342.

zusammengesetzt am besten aus 3 Theilen Mennige, 1 Theil Sand und $\frac{1}{2}$ Theil geschmolzenem Borax; Palladium giebt zwar auch, gleichwie Ruthenium, eine graue Farbe, aber die Farbe des ersteren Metalls ist etwas matt, und die des letzteren hat einen Stich ins Rothe. Iridium bringt allerdings, wie schon lange bekannt gewesen ist, eine schöne graue Farbe hervor, aber sie ist weder eben so schön, wie die von Platin, noch eben so wohlfeil.

Laurent und Gerhardt[2]) haben den Niederschlag untersucht, welchen Alkohol in der Lösung hervorbringt, die sich allmälig beim Behandeln von Ammonium-Platinchlorid mit concentrirtem Ammoniak bildet. Der reichliche, farblose Niederschlag trocknet zu einer etwas gelblichen Masse ein, die sich leicht in Wasser auflöst. Die Alkohol-Flüssigkeit enthält viel Salmiak. Nach dem Trocknen bei + 160° zeigte sich der Niederschlag zusammengesetzt aus:

	Gefunden			Berechnet
Pt	57,9	57,4	58,2	58,8
Cl	22,4	—	—	21,4
N^2	15,0	—	—	16,0
H^5	3,1	—	—	2,9.

Da diese Resultate der Analyse sehr nahe mit der Formel $PtClN^2H^5$ übereinstimmen, so glauben sie, dass sich die Bildung des neuen Körpers sehr einfach durch Austritt von Chlorwasserstoff erklären lasse, in folgender Art:



$$NH^4Cl + PtCl^2 + NH^3 = 2HCl + PtClN^2N^5.$$

Beim Erhitzen giebt er Chlorwasserstoff ab und wird dadurch unlöslich.

Eine Lösung von diesem harzähnlichen Körper

---

1) Revue scientif. XXXIV, 113.

giebt weisse Fällungen mit oxalsaurem, schwefelsaurem und kohlensaurem Ammoniumoxyd, die aber nicht krystallinisch sind. Salpetersaures Silberoxyd bildet darin einen Niederschlag, welcher ausser Chlorsilber ein in Wasser unlösliches Platinsalz enthält. In Folge dieser Verhältnisse sind Laurent und Gerhardt der Ansicht, dass darin eine ähnliche Platinbase enthalten, wie die bekannten von Gros und Reiset. Ist die Analyse des harzähnlichen Niederschlags, welcher die Chlorverbindung der fraglichen Platinbase zu seyn scheint, richtig, so würde man die Frage aufstellen können, ob dieselbe nicht mit der Formel $= NH^4Cl + PtNH$ auszudrücken sey, woraus dann wiederum folgen würde, dass die Base selbst der Formel $NH^3 + PtNH$ entsprechend zusammengesetzt ist, d. h. sie würde Ammoniak seyn, gepaart mit Platinimid.

Silber. Bolley [1]) hat angegeben, dass Silber in metallischem Zustande niedergeschlagen wird, wenn man eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit Ammoniak oder Kali und Rohrzucker vermischt und erhitzt. Auf diese Weise soll man selbst Kochgeräthschaften u. s. w. eben so gut versilbern können, als durch Abscheidung des Silbers mit Aldehyd-Ammoniak, ameisensauren Salzen oder mit Lösungen von flüchtigen Oelen in Ammoniak. Ist die ursprüngliche Lösung des Silbers kupferhaltig, so ist der Niederschlag wohl ein wenig mit Kupferoxyd, Kali und einem humusartigen Körper verunreinigt, aber diese können dann mit Essigsäure daraus weggenommen werden.

Kupfer. In einer Abhandlung, welche das Atomgewicht des Kupfers zum Gegenstande haben soll, sucht Per-

---

1) Jahrb. für pract. Chem. XVIII, 284.

soz [1]) zu zeigen, dass das Kupferoxyd nicht als Cu + O, sondern als Cu^2O + O betrachtet werden müsse. Ausserdem hat er es durch wiederholte Analysen wahrscheinlich zu machen gesucht, dass Brunner's basisch-schwefelsaures und Malaguti's und Sarzeau's basisch-chromsaures Kupferoxydsalz von $\dot{C}u^3\dddot{S} + 2\dot{H}$ und von $\dot{C}u^3\dddot{C}r + 2\dot{H}$ ausgemacht werden. Das letzte Salz wird durch Erhitzen zersetzt, wobei es in $\dot{C}u\dddot{C}r$ übergeht, und diese so in der Hitze gebildete Verbindung entsteht auch, wenn Kupferoxyd vor dem Glühen mit dem Salze vermischt wird. Die Verbindung = $Cu\dddot{C}r$ wird nicht von Säuren angegriffen. Bei der Analyse von Kupfersalzen (mit Ausnahme des phosphorsauren) ist es am besten, sie mit Salpeter zu schmelzen und die erkaltete Masse mit Wasser zu behandeln, welches die Säure und das Alkali auszieht, mit Zurücklassung des Kupferoxyds.

Zinn, Atomgewicht desselben.

Mulder [2]) hat eine grosse Anzahl von Banka-Zinn-Proben analysirt, und dieselben zusammengesetzt gefunden aus:

Eisen	0,019
Blei	0,014
Kupfer	0,006
Zinn	99,961
	100.

Als er dann dieses Zinn oxydirte, fand er, dass wenn man Berzelius' Atomgewicht für das Zinn zu Grunde legt, um danach den Gehalt an Zinn in dem gewogenen Zinnoxyd zu berechnen, ein gar zu grosser Ueberschuss erhalten wird, und er zog daraus den Schluss, dass das Atomgewicht dieses Metalls nie-

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXV, 257.
2) Journ. für pract. Chem. XLVIII, 31.

driger seyn müsse, als man bisher angenommen habe. Durch Oxydation von chemisch reinem Zinn mit Salpetersäure fand sowohl er selbst als auch Vlaanderen diese Vermuthung bestätigt, indem sie bei drei Versuchen folgende Resultate bekamen:

Zinn		Zinnoxyd				
2,750	gaben	3,5104,	oder	100	=	127,56
2,282	—	2,9110	—	—	=	127,56
1,97525	—	2,5170	—	—	=	127,43

Die beiden ersten unter sich übereinstimmenden Resultate führen zu einem Atomgewicht für das Zinn von 725,7, woraus Mulder den Schluss zieht, dass das richtige Atomgewicht dieses Metalls = 725 ist, d. h. 58 Mal so gross, wie das Aequivalentgewicht des Wasserstoffs.

Blei. Bolley[1]) gewinnt das Blei aus schwefelsaurem Bleioxyd auf die Weise, dass er eine ebene Platte von Zink mit einem Brei des Salzes und Wasser zolldick bestreicht, sie dann in eine gesättigte Lösung von Kochsalz in Wasser legt, und den Brei oben auf mit einer Platte von Zink belegt. Nach 3 — 10 Tagen hat sich dann die zolldicke Masse in metallisches Blei verwandelt, und dieses Blei, welches leicht Eindrücke annimmt, und welches beim Aufdrücken mit einem glatten Körper metallisch glänzend wird, ist von ihm Bleischwamm genannt worden. Durch starkes Zusammenpressen lässt es sich in eine biegsame Bleiplatte zusammendrücken, und presst man es in Modelle, so giebt es gute und scharfe Abdrücke. Bolley hat bemerkt, dass der Bleischwamm, wenn man ihn nicht zusammen presst, sondern in der Luft liegen lässt, spröde und zuweilen dabei sehr warm wird, was davon herrührt, dass er sich in Bleisuboxyd verwandelt.

3) Jahrb. für pract. Pharm. XVIII, 380.

Stammer[1]) hat das sogenannte Stickstoffbleioxyd geprüft, von dem Bley[2]) angegeben hatte, dass es beim Erhitzen des salpetersauren Bleioxyds gebildet werde. Er hat, wie man vermuthen konnte, diese Angabe nicht als zuverlässig gefunden, indem es sich zeigte, dass dieses Stickstoffbleioxyd ein Gemenge von Bleioxyd und Mennige ist.

Stickstoff-Bleioxyd existirt nicht.

Rammelsberg[3]) hat das specifische Gewicht des metallischen Nickels bestimmt, wie es durch Reduction in Wasserstoffgas erhalten wird. Zwei Versuche ergaben 8,975 und 9,261. — Das specif. Gewicht des Nickeloxyduls fand er = 6,661.

Nickel.

Loyet[4]) hat einige Methoden bekannt gemacht, nach denen man in Birmigham das ungarische Erz, welches ungefähr sechs Procent Nickel und etwa drei Procent Kobalt enthält, zur Gewinnung dieser Metalle daraus bearbeitet. Das Erz wird mit ein wenig kohlensaurem Kalk und Flussspath niedergeschmolzen. Nach dem Erkalten wird die Schlacke abgeschlagen und die schwerere Metall-haltige Masse zu Pulver zerstossen und unter stetem Umrühren geröstet, um ein Schmelzen dabei zu vermeiden. Nachdem auf diese Weise der grösste Theil des Arseniks entfernt worden ist, löst man die Masse fast vollständig in Salzsäure und setzt Chlorkalk und Kalkbrei hinzu, um vorhandenes Eisen als Oxyd und den Rest von Arsenik als arseniksaures Eisenoxyd auszufällen. Nach dem Filtriren wird die Flüssigkeit vollständig mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, der dadurch ge-

Nickel und Kobalt, Bereitung derselben im Grossen.

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 296.
2) Jahresbericht XXVII, 104.
3) Poggend. Ann. LXXVIII, 93.
4) Journ. für pract. Chem. XLVI, 244.

bildete Niederschlag abfiltrirt und die Flüssigkeit durch Erhitzen von überschüssigem Schwefelwasserstoff befreit. Dann wird wieder Chlorkalk zugesetzt, welcher Kobaltoxyd ausfällt, und nach dem Abfiltriren desselben wird das Nickel als Oxydhydrat durch Kalkmilch niedergeschlagen. Das Kobaltoxyd wird nach dem Glühen als solches verkauft und ungefähr 85 Francs für 1 Kilogramm davon bezahlt. Das Nickeloxyd wird mit Kohle zu Metall reducirt, und dieses Metall, welches sehr rein seyn soll, wird zur Bereitung von Neusilber angewandt, und 1 Kilogramm davon pflegt mit 35 Francs bezahlt zu werden.

Reinigung des Kobaltoxyduls.

Derselbe Chemiker [1]) schreibt zur Reinigung des Kobaltoxyduls von Eisenoxyd und Nickeloxydul das folgende Verfahren vor: Es wird in schwefelsaures Salz verwandelt und dasselbe strenge geglüht, wodurch das Nickeloxydulsalz und Eisenoxydsalz grösstentheils zersetzt werden. Dann löst man die Masse in Wasser und kocht die Lösung mit Kobaltoxydhydrat, wodurch der Rest von dem Eisensalz zersetzt und als basisches Salz ausgefällt wird. Ausserdem erwähnt er, dass die blaue Verbindung, welche durch Glühen von Kobaltoxydulhydrat mit Thonerdehydrat erhalten wird, und welche Thénard's Blau genannt worden ist, zu ihrer Bildung eine anhaltende starke Glühhitze erfordere, dass sie aber auch leicht in einer weit niedrigeren Temperatur gebildet werde, wenn man frisch gefälltes phosphorsaures oder arseniksaures Kobaltoxydul dazu anwende.

Rammelsberg [2]) hat gezeigt, dass sowohl Kobaltoxydulhydrat als auch kohlensaures Kobaltoxydul,

---

1) Journ. für pract. Chem. LXVII, 402.

2) Poggend. Ann. LXXVIII, 93.

und oxalsaures Kobaltoxydul, wenn man sie in der Berührung mit Luft oder mit Sauerstoffgas schwach erhitzt, Kobaltoxyd-oxydul = Co Co hervorbringen. Er vermuthet, dass die Verbindung = Co^4Co, welche nach anderen Chemikern dabei gebildet werden soll, nur dann erhalten wird, wenn man eine stärkere Glühhitze dabei anwendet.

Das specif. Gewicht des metallischen Kobalts, wie es durch Reduction in Wasserstoffgas erhalten wird, fand Rammelsberg bei 5 Versuchen = 8,132 bis 9,495, also im Mittel = 8,9566. Das specif. Gewicht des Kobaltoxydoxyduls = Co Co fand derselbe in 3 Versuchen = 5,833 bis 6,296, in Mittel also = 6,073.

Eisen.

Poumarede[1]) theilt mit, dass er metallisches Eisen von 7,50 specifischem Gewicht dadurch dargestellt habe, dass er Zink in höherer Temperatur auf Eisenoxydulsalze einwirken liess. Durch den gleichzeitigen Einfluss von Kohle und Zink in Dampfform auf Eisenchlorür hat er auch metallisches Eisen in dendritischen Krystallen dargestellt, deren specifisches Gewicht = 7,84 war.

Uranbereitung im Grosssen.

Da sich die Uran-Verbindungen als Farbstoffe weniger anwendbar herausgestellt haben, ungeachtet sie eine schöne Farbe hervorbringen, und da dieses davon herrühren soll, dass diese Farbstoffe aus dem Grunde im Handel einen zu hohen Geldwerth haben, weil die Uranerze wegen ihrer Unlöslichkeit in Salzsäure und schwierigen Lösbarkeit in Schwefelsäure theurere Materialien zu ihrer Bearbeitung erfordern, so hat Patera[2]) eine neue Methode angegeben, das in den Erzen enthaltene Uranoxydul höher zu oxydi-

1) Compt. rend. XXIX, 518.
2) Wiener Acad. Berichte. Mai 1849, S. 353.

ren, so dass es dann in Schwefelsäure leicht löslich wird. Diese Methode besteht darin, dass man das fein gestampfte Erz mit der halben Gewichtsmenge Kreide vermischt und das Gemisch 4 bis 5 Stunden lang der Rothglühhitze in einem Flammenofen aussetzt. Dadurch bildet sich Uranoxydkalk, welcher von dem ungerösteten Erze mit Wasser abgeschlämmt werden kann. Er wird dann mit Schwefelsäure behandelt, welche ausser dem Uranoxyd und Kalk auch die Oxyde von Eisen, Kupfer, Antimon, Zink, Nickel, Kobalt und einige Erden auflöst. Diese Lösung wird mit metallischem Eisen gekocht, welches Kupfer und Antimon ausfällt, und die Oxyde von Uran und Eisen zu Oxydulen reducirt. Wird die Lösung dann mit vielem Wasser verdünnt, so schlägt sich basisches schwefelsaures Uranoxydul nieder, häufig verunreinigt mit zugleich ausgefälltem basisch-schwefelsauren Eisenoxyd, welches abgeschieden wird, wenn man das ausgefällte Salz wieder in möglichst wenig Schwefelsäure löst und die Lösung wieder mit Wasser niederschlägt. Die Operationen müssen dabei rasch ausgeführt werden, damit das Uranoxydul nicht Gelegenheit bekommt, sich höher zu oxydiren, weil es sich dann nicht durch Wasser ausfällen lässt. Aus dem so erhaltenen basisch-schwefelsauren Uranoxydul, welches sehr rein ist, kann man dann leicht andere Uranverbindungen darstellen. — Die Lösung, woraus das basisch-schwefelsaure Uranoxydul zuerst ausgefällt worden ist, enthält Kobalt und Nickel, welche daraus gewonnen werden können.

Salze. Doppelcyanüre.

Schrötter [1]) hat neue Ansichten vorgelegt, nach denen die Doppelcyan-Verbindungen betrachtet wer-

1) Wiener Acad. Berichte, Mai 1849, s. 316.

den sollen. Indem er das mit dem Cyan verbundene Metall mit M bezeichnet, die verschiedenen Metalle aber mit M, M', M'' u. s. w. ausdrückt, theilt er die bis jetzt bekannten Cyan-Doppelverbindungen in folgende allgemeine Gruppen ein: 1) $2M\mathrm{Cy}$ oder $MM'\mathrm{Cy}^2$; 2) $3M\mathrm{Cy}$ oder $M^2M'\mathrm{Cy}^3$ oder $MM'M''\mathrm{Cy}^3$; 3) $^{11}M\mathrm{Cy}$ oder $M^5M'^6\mathrm{Cy}^{11}$ (Quadrat's Verbindungen); 4) $M^5\mathrm{Cy}^6$ oder $M^3M'^2\mathrm{Cy}^6$, wodurch also die allgemeineren Formeln, nach welchen Doppelcyanüre existiren können, so weit bis jetzt die Erfahrung reicht, unter den beiden Formen $M^5\mathrm{Cy}^6$ und $nM\mathrm{Cy}$ repräsentirt werden, in welcher letzteren Formel das n also 1, 2, 3 und 11 ausdrückt.

Analogie zwischen Sauerstoffsalzen und Schwefelsalzen.

G. Rose [1]) hat eine genauere Prüfung der Aehnlichkeit vorgenommen, welche in der Form von gewissen Sauerstoffsalzen und von Schwefelsalzen stattfindet. Er beginnt mit der Bemerkung, dass $\mathrm{Ag\,S}$ und $\mathrm{Cu\,S}$ nicht allein isomorph, sondern auch isodimorph sind, und dass die Fahlerze, der Polybasit und der Silberkupferglanz dafür Beweise darbieten. Er erinnert ferner daran, dass $\mathrm{Cu\,S}$ und $\mathrm{Ag\,S}$ isomorph mit $\mathrm{Pb\,S}$ zu sein scheinen, in so fern Rammelsberg's Analyse des Weissgültigerzes zu einer solchen Annahme zu berechtigen scheine, und im Cuproplumbit, welcher von $\mathrm{Cu\,S} + 2\mathrm{Pb\,S}$ ausgemacht wird, die Durchgänge dieselben seien, wie im Bleiglanz. Mit einer solchen Annahme würde jedoch der Bournonit nicht mehr als ein Doppelsalz $= \acute{\mathrm{C}}\mathrm{u}^3\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{S}}\mathrm{b} + 2\acute{\mathrm{P}}\mathrm{b}^3\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{S}}\mathrm{b}$ zu betrachten sein, sondern als $(\acute{\mathrm{C}}\mathrm{u} + 2\acute{\mathrm{P}}\mathrm{b})^3 + \overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{S}}\mathrm{b}$. Als einen Grund dafür führt er an, dass, da man vermuthen sollte, dass die Krystallform des Bournonits nach dieser Ansicht der des Rothgül-

1) Poggend. Ann. LXXVI, 291.

tigerzes = $\acute{A}g^3\dddot{S}b$ gleich sein müsste, sie doch davon verschieden ist, aber in so fern damit verwandt, dass wenn sich die Krystallform des Rothgültigerzes sehr übereinstimmend mit der des Kalkspaths zeigt, die des Bournonits in vielen Stücken mit der des Arragonits übereinkommt.

Schwefligsaure Salze.

Danson [1]) hat einige schwefligsaure Salze untersucht.

Schwefligsaures Kali wird gebildet, wenn man eine Lösung von Kali in Wasser völlig mit schwefliger Säure sättigt und dann Aether zusetzt. Es ist krystallinisch und nach der Formel $\dot{K}\ddot{S} + \dot{H}$ zusammengesetzt

Schwefligsaures Lithion. Die weissen, federähnlichen Krystalle, welche sich niederschlagen, wenn man kohlensaures Lithion in Wasser vertheilt, dann schweflige Säure hineinleitet und die klare Flüssigkeit mit Alkohol versetzt, sind nach der Formel $\dot{L}\ddot{S} + 6\dot{H}$ zusammengesetzt.

Schwefligsaures Wismuthoxyd, wie es gebildet wird, wenn man frisch gefälltes Wismuthoxyd mit concentrirter schwefliger Säure schüttelt und die Flüssigkeit einige Tage lang ruhig stehen lässt, ist nach der Formel $\dddot{B}i\ddot{S}$ zusammengesetzt. Es ist blassgelb, wird aber beim Trocknen weiss.

Schwefligsaures Chromoxyd wird gebildet, wenn man frisch gefälltes Chromoxydhydrat in Wasser aufschlämmt, dann schwefligsaures Gas hineinleitet und die erhaltene Lösung kocht, wobei sich das Salz niederschlägt, welches nach der Formel $\ddot{C}r^2\ddot{S}^3$ $16\dot{H}$ zusammengesetzt ist.

αPhosphorsaure Salze.

Kühn [2]) hat einige α (c) phosphorsaure Salze dar-

1) Chem. Soc. Quat. Journ. II, 205. Revue Scientif. XXXIV, 243.

2) Archiv der Pharmac. LX, 34.

gestellt und mehr oder weniger vollständig analysirt. Ich zeige das Erscheinen dieser Abhandlung an, damit Andere, welche eine genauere und gründliche Untersuchung der Verbindungen von αPhosphorsäure vorzunehmen beabsichtigen sollten, davon Kenntniss nehmen können. Unläugbar sind darin Versuche erwähnt worden, welche für zukünftige Forscher in der einen oder anderen Hinsicht von Interesse sein können, aber in dieser Abhandlung, wie sie jetzt beschaffen ist, sucht man vergebens nach einigen so bestimmten Antworten, wie wir sie für die Gegenwart uns auf unsere Fragen wünschen.

αPhosphorsaures Natron.

Bekanntlich ist das gewöhnlich vorkommende krystallisirte αphosphorsaure Natron nach den Untersuchungen von Clark, Graham und zuletzt von Fresenius als nach der Formel $\dot{\text{Na}}^2\dot{\text{H}}\,{}^{\alpha}\ddot{\dddot{\text{P}}} + 24\dot{\text{H}}$ zusammengesetzt angesehen worden, d. h. dass es im Ganzen 25 Atome Wasser enthält. Inzwischen gab Malaguti [1]) vor einigen Jahren an, dass dieses Salz 27 Atome Wasser enthalte, und da es eine Möglichkeit sein konnte, dass das Salz dieses Chemikers wirklich als ein selbständiges existire, welches sich nur beim Anschiessen in niedriger Temperatur bilde, ein Umstand, welcher in seiner Art dadurch unterstützt wird, dass nach Setterberg's Versuchen ein nach der Formel $\dot{\text{Na}}^2\ddot{\dddot{\text{As}}} + 27\dot{\text{H}}$ zusammengesetztes arseniksaures Natronsalz existirt, so unternahm Marchard [2]) eine genauere Erforschung dieses Umstandes, wobei derselbe jedoch fand, dass stets das der Formel $\dot{\text{Na}}^2\dot{\text{H}}\,{}^{\alpha}\ddot{\dddot{\text{P}}} + 24\dot{\text{H}}$ entsprechende Salz auskrystallisirte, selbst in einer Temperatur von 0°, und dass also Malaguti's Angabe nicht zuverlässig ist.

1) Jahresbericht XXIII, 180.
2) Journ. für pract. Chem. XLVI, 172.

αPhosphorsaures Lithion.

Rammelsberg[1]) hat die Verbindungen der αPhosphorsäure mit Lithion untersucht. Er hat dabei gezeigt, dass das neutrale Salz, welches im wasserfreien Zustande von $\dot{L}^{3}\alpha\ddot{P}$ ausgemacht wird, sich bildet, wenn man 1) eine mit Essigsäure sauer gemachte Lösung von essigsaurem Lithion mit einem Gemisch von αPhosphorsäure und kaustischem Ammoniak versetzt, bis die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt, oder 2) eine neutrale Lösung von αphosphorsaurem Ammoniak mit einer neutralen Lösung von essigsaurem oder schwefelsaurem Lithion oder von Chlorlithium vermischt. Das Salz setzt sich dann nach einiger Zeit in Gestalt eines Krystallpulvers ab. Dasselbe Salz wird auch krystallinisch erhalten, wenn man 3) frisch gefälltes kohlensaures Lithion mit Wasser und Phosphorsäure kocht, worauf es aus der Lösung beim Erkalten anschiesst, während das Salz $= \dot{L}a\alpha\ddot{P}$ in der Lösung zurückbleibt. Das Salz löst sich in 833 Theilen Wasser von $+ 15^{0}$, es verliert sein Wasser beim Erhitzen, aber es schmilzt nicht. Von Salpetersäure wird es leicht aber von Essigsäure schwierig aufgelöst. Die Lösung desselben in Wasser sowohl vor als auch nach dem Glühen gibt in Silbersalzen einen gelben Niederschlag. Das nach der ersten Methode dargestellte Salz ist nach der Formel $\dot{L}^{3}\alpha\ddot{P} + \dot{H}$ zusammengesetzt, während das nach den anderen Methoden erhaltene Salz einen anderen Wassergehalt hat und der Formel $2\dot{L}^{3}\alpha\ddot{P} + \dot{H}$ entspricht. Dieses letztere Salz verliert die Hälfte seines Wassers bei $+ 200^{0}$.

Ein *einfünftel saures Salz*, welches **Rammelsberg** mit der Formel $\dot{L}^{5}\alpha\ddot{P}^{2} + 3\dot{H}$ repräsentirt, welches aber wohl richtiger mit der Formel $5\dot{L}^{3}\alpha\ddot{P} + \dot{H}^{3}\alpha\ddot{P}$

1) Poggend. Ann. LXXVI, 261.

$+ 6\dot{H}$ ausgedrückt werden muss, schlägt sich krystallinisch nieder, wenn man eine Lösung von ^{a}phosphorsaurem Ammoniak, worin das Ammoniak schwach vorwaltet, zu einer Lösung von Chlorlithium setzt. Es löst sich in 200 Theilen Wasser von gewöhnlicher Lufttemperatur, aber Säuren lösen es leicht auf. Seine Lösung in Wasser fällt Silbersalze gelb. Nach Rammelsberg's Formel verliert es 2 Atome Wasser bei + 100°, darauf ½ Atom Wasser bei + 200°, was nach meiner Formel 6 Atome Wasser bei + 100° und dann wieder 1½ Atom Wasser bei + 200° beträgt. In Folge dieses Verhaltens kann man die Frage aufstellen, ob dabei nicht ein Theil der Phosphorsäure in eine andere Modification derselben übergegangen ist, d. h. in eine solche, welche eine auf Basen wirkende Phosphorsäure enthält, die mit wasserfreier Phosphorsäure gepaart ist, wie im vorigen Jahresberichte, S. 113, angeführt wurde.

Ein *zweifach-saures Salz*, für welches Rammelsberg die Formel $\dot{L}\dot{H}^{2a}\ddot{\ddot{P}}$ aufstellte, welche aber wohl am richtigsten $= \dot{L}^{3a}\ddot{\ddot{P}} + 2\dot{H}^{3a}\ddot{\ddot{P}}$ geschrieben werden muss, wird erhalten, wenn man das Salz $\dot{L}^{3a}\ddot{\ddot{P}}$ in Salpetersäure auflöst, die Lösung im Wasserbade bis zum Austreiben der freien Salpetersäure vordunstet, den Rückstand wieder in Wasser auflöst und diese Lösung zum Krystallisiren über Schwefelsäure stellt. Dasselbe wird auch erhalten, wenn man kohlensaures Lithion mit freier Phosphorsäure behandelt und die Lösung nach dem Abfiltriren des gebildeten Niederschlags, welcher $\dot{L}^{3a}\ddot{\ddot{P}}$ ist, krystallisiren lässt. Es bildet sich ferner, wenn man die Lösung von essigsaurem Lithion mit freier ^{a}Phosphorsäure versetzt und die Lösung verdunstet. Es scheidet sich dann in warzenartigen Aggregaten oder in unbestimmteren

Krystallen ab. Es ist zerfliesslich und wird leicht von Wasser aufgelöst, und die Lösung fällt nicht Chlorbarium, aber Silbersalze gelb. Es verliert kein Wasser bei + 100°, aber es schmilzt im Glühen zu einem Glas, welches in der Luft Feuchtigkeit anzieht und dabei in ε(meta-)phosphorsaures Salz übergeht. Bei + 200° verliert es die Hälfte seines Wassers, wobei es in β(pyro-)phosphorsaures Salz übergeht.

αPhosphorsaurer Baryt.

Wackenroder[1]) hat die Methode geprüft und als gut erkannt, nach welcher die Phosphorsäure durch Chlorbarium ausgefällt wird, wenn sie in einer Lösung zusammen mit kohlensauren und schwefelsauren Salzen und mit Chlorverbindungen enthalten ist. Wird der entstandene Niederschlag dann mit Salzsäure ausgezogen und die filtrirte Lösung mit Ammoniak ausgefällt, so hat der auf diese Weise erhaltene phosphorsaure Baryt stets eine der Formel $\dot{B}a^3 \alpha \dddot{\bar{P}}^2$ entsprechende Zusammensetzung. Er ist also ein saures Salz oder $\dot{B}a^3 \alpha \dddot{\bar{P}} + \dot{B}a^2 \alpha \dddot{\bar{P}}$. Aber so ist derselbe nach dem Glühen zusammengesetzt. Von Interesse wäre es gewesen zu erforschen ob er vor dem Glühen auch Wasser enthält.

Saurer αphosphorsaurer Kalk.

Wird Chlorcalcium mit überschüssigem αphosphorsaurem Natron ausgefällt, der Niederschlag in zwei gleiche Theile vertheilt, der eine Theil davon kalt in einer gerade dazu erforderlichen Menge von Salzsäure oder Salpetersäure aufgelöst, der andere Theil dieser Lösung zugesetzt und damit durchgeschüttelt, so verwandelt sich nach Bödecker[2]) der amorphe Niederschlag innerhalb 48 Stunden in feine weisse Blätter, welche sich unter einem Mikroscope als tafelförmige, vierseitige, rhombische Prismen herausstel-

1) Archiv der Pharm. LVII, 17.

2) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX, 206.

len. Dieses Salz, welches von $\dot{C}a^2\dot{H}^{a}\dddot{\overline{P}} + 4\dot{H}$, oder richtiger von $2\dot{C}a^{3a}\dddot{\overline{P}} + \dot{H}^{3a}\dddot{\overline{P}} + 12\dot{H}$ ausgemacht wird, zersetzt sich durch Wasser, wobei es opak und undeutlich krystallinisch wird, während sich ein anderer noch saurerer phosphorsaurer Kalk auflöst. Es verliert über Schwefelsäure kein Wasser, aber bei + 150° giebt es die in der Formel angegebenen nicht gebundenen Wasseratome, und die übrigen mit der Phosphorsäure verbundenen Wasseratome erst nahe in der Glühhitze ab.

αPhosphorsaure Thonerde.

Ludwig [1]) hat die phosphorsaure Thonerde analysirt, welche niedergeschlagen wird, wenn man eine Lösung von Alaun mit gewöhnlichem phosphorsaurem Natron vermischt. Der Niederschlag welcher sich dabei bildet, während die Flüssigkeit sauer wird, ist frei von Kali, Natron und Schwefelsäure, und er hat nach dem Trocknen bei + 100° eine Zusammensetzung, welche Ludwig mit der Formel $\dddot{\overline{Al}}^8\dddot{\overline{P}}^9 + 24\dot{H}$ repräsentirt; aber da die Analyse des geglüheten Salzes folgende Resultate gab:

	Gefunden				Berechnet		Berechnet	
				Mittel	Atome	Procente	Atome	Procente
$\dddot{\overline{Al}}$	38,764	41,190	38,20	39,385	8	38,79	1	41,62
$\dddot{\overline{P}}$	58,330	57,416	58,75	57,965	9	61,21	1	58,38,

welche genauer mit der Formel $\dddot{\overline{Al}}^{a}\dddot{\overline{P}}$ übereinstimmen, so glaube ich dass die $\dddot{\overline{Al}}^{a}\dddot{\overline{P}} + 3\dot{H}$ auch diejenige ist, welche am richtigsten die Zusammensetzung des bei + 100 getrockneten Salzes ausdrückt. Ludwig giebt zwar auch den Wassergehalt dieses Salzes nach verschiedenen Trocknungsgraden an, welcher in der Formel 6, 8 und 14 Atomen entsprechen würde, aber

1) Archiv der Pharm. LIX, 19.

man kann nicht sagen, dass diese genauer bestimmt worden wären. Durch Auflösen des angeführten Salzes in Salzsäure und Wiederausfällen desselben mit Ammoniak hat Ludwig allerdings eine phosphorsaure Thonerde erhalten, von welcher er selbst angiebt, dass sie nach dem Glühen das auf dem Sättigungsgrade = $\ddot{Al}^{a}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ stehende, wahre neutrale Salz sey, aber da er darin auch Ammoniak fand, wiewohl in nicht grösser Menge als zu 1,302 Procent, welches vielleicht in Gestalt von phosphorsaurem Ammoniumoxyd eingetreten war, so kann man daraus wohl keinen anderen Schluss ziehen, als dass die hier angeführten beiden Bereitungsmethoden ein Salz liefern, welches in der Hauptsache ein und dasselbe ist, und dass also die Zusammensetzungsformel = $7\ddot{Al}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + NH^{3} + 52\dot{H}$, welche Ludwig für das nach der letzten Methode dargestellte Salz aufstellt, keinesweges als sicher angesehen werden kann.

Wird das zuerst angeführte Salz in Salzsäure aufgelöst, die Lösung mit essigsaurem Natron vermischt, und dann gekocht, so erhält man ebenfalls wieder dieselbe phosphorsaure Thonerde, die aber doch ein basischeres Salz eingemengt enthält, weshalb Ludwig für den erhaltenen Niederschlag die Formel $\ddot{Al}^{16}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}^{15}$ aufstellt. Dasselbe Salz bildet sich auch, wenn man die Lösung des ersten Salzes in kaustischem Natron mit Essigsäure vermischt.

Leitet man dagegen Schwefelwasserstoff in die Lösung des ersten Salzes in kaustischem Natron, so schlägt sich eine phosphorsaure Thonerde nieder, welche in Essigsäure weit löslicher ist als die anderen hier angeführten Verbindungen, und deren procentische Zusammensetzung ist:

	Gefunden	Berechnet
$\ddot{Al}^3$	69,55	68,14
$\dddot{P}$	30,45	31,86,

so dass sie von zweifach-basisch-phosphorsaurer Thonerde = $\ddot{Al}^a\dddot{P} + 2\ddot{Al}$ ausgemacht wird, nachdem man sie geglüht hat. Ihr Wassergehalt ist dagegen von Ludwig nicht bestimmt worden.

Fällt man schwefelsaures Manganoxydul mit *a*phosphorsaurem Natron und verfährt man mit dem Niederschlage auf dieselbe Weise, welche vorhin für das Kalksalz, S. 76, angegeben worden ist, so bekommt man nach Bödecker[1]) ein in kleinen farblosen Tafeln krystallisirendes *a*phosphorsaures Manganoxydulsalz, welches einen Stich ins Hellrothe besitzt und welches sich unter einem Mikroscope als aus vierseitigen, rhombischen Prismen bestehend zeigt. Dieses Salz, welches sich durch Wasser in ein saures lösliches und in ein an Base reicheres unlösliches Salz theilt, schmilzt vor dem Löthrohre und wird im lufttrocknen Zustande oder nach dem Trocknen bei + 80° von $2\dot{Mn}^3a\dddot{P} + \dot{H}^3a\dddot{P} + 18\dot{H}$ ausgemacht. Beim Erhitzen bis zu + 100° verliert es 23,27 Procent oder 16 Atome Wasser, welche nach der Rechnung 23,352 Procent betragen. Repräsentirt man nun das Salz mit der Formel $\dot{Mn}^2\dot{H}a\dddot{P} + 6\dot{H}$, so würde man sagen können, dass das Salz nach dem Trocknen bei + 100° von $\dot{Mn}^2\dot{H}a\dddot{P} + \frac{2}{3}\dot{H}$ ausgemacht werde, welches eine gebrochene Atomzahl einschliesst, während wider die Formel $2\dot{Mn}^3a\dddot{P} + \dot{H}^3a\dddot{P} + 2\dot{H}$ nichts zu bemerken ist.

*a*Phosphorsaures Manganoxydul.

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX, 206.

βPhosphorsaure Doppelsalze.

H. Rose[1]) hat einige unlösliche phosphorsaure Doppelsalze, welche sowohl ein Alkali als auch eine Erde enthalten, auf die Weise dargestellt, dass er 1 Atom kohlensaures Alkali mit 1 Atom von einem β(b-pyro-)phosphorsaurem Erdsalz vermischte, und dann dieses Gemisch so lange vorsichtig erhitzte, als noch ein Gewichts-Verlust stattfand. Nach beendigtem Erhitzen war die Masse weder geschmolzen noch zusammen gesintert. Sie wurde mit warmem Wasser behandelt und mit diesem auch ausgewaschen. Setzt man dieses Waschen zu lange Zeit fort, so wird etwas Alkali ausgezogen, aber dasselbe wird dabei in dem ungelösten Theile durch ein entsprechendes Aequivalentgewicht Wasser ersetzt. Wendet man bei der Bereitung dieser Salze von Anfang an einen zu grossen Ueberschuss von kohlensaurem Alkali an, so ist in dem neuen noch ungelösten Salze immer eine grössere oder geringere Menge von der kohlensauren Erde enthalten, und in diesem Fall zieht warmes Wasser ausser kohlensaurem Alkali, eine gewisse Menge von der phosphorsauren Erde aus, was davon herrührt, dass diese in dem gebildeten phosphorsaurem Alkali auflöslich ist. Die so gebildeten Verbindungen zeigen unter einem Mikroscop eine krystallinische Structur. Sie sind nach dem Trocknen bei + 100° analysirt worden, und sie haben sich dabei einigermaassen der Formel $\dot{r}' + 2\dot{r} + \dddot{\ddot{P}}$ entsprechend zusammengesetzt herausgestellt, worin $\dot{r}'$ das Alkali oder das demselben entsprechende Aequivalentgewicht Wasser und $\dot{r}$ die Erden ausdrückt. Die von Rose untersuchten Kali-Verbindungen sind

1) Poggend. Ann. LXXXVII, 288.

die von $\dot{r} = \dot{Ca}$, $\dot{Sr}$ und $\dot{Mg}$, und die hervorgebrachten Natronverbindungen sind die von $\dot{r} = \dot{Ca}$, $\dot{Sr}$, $\dot{Ba}$ und $\dot{Mg}$. Die Kali-Barytverbindung wird leicht zersetzt, wenn man versucht, sie in warmem Wasser aufzulösen. Ausserdem hat Rose auch die Lithion-Kalkverbindung untersucht. Durch Glühen der Chlorverbindungen von Alkaliradicalen beim Zutritt von feuchter Luft werden ähnliche Verbindungen, wie die hier angeführten, gebildet. Auf nassem Wege scheinen sie dagegen nicht gebildet werden zu können, weil Ammoniak die phosphorsaure Erde ausfällt, ohne alles damit verbundene phosphorsaure Alkali, wenn sie in einer gemeinschaftlichen sauren Lösung vorhanden sind.

Andere analoge Verbindungen, die aber mehr von dem phosphorsaurem Alkali enthalten, scheinen ebenfalls auf trocknem Wege gebildet werden zu können.

Wie diese Verbindungen der Phosphorsäure betrachtet werden sollen, ist nicht so leicht zu entscheiden, weil man sie nicht in einen gelösten Zustand versetzen, und durch Reactions-Verhältnisse der Lösungen keine solche Untersuchungen damit anstellen kann, dass nicht Einwendungen wegen der wechselseitigen Umsetzung der Bestandtheile in Frage gesetzt werden könnten. Ungeachtet die gemeinschaftlichen Sauerstoffgehalte der Basen in diesen Salzen in demselben Verhältnisse zu dem Sauerstoffgehalt der Phosphorsäure stehen, wie in den gewöhnlichen α (c —, dreibasischen) phosphorsauren Salzen, so glaube ich doch, dass Niemand behaupten kann, dass die in diesen Salzen vorhandene Säure dieselbe Natur besitzt. Hier entsteht dadurch eine Schwierigkeit, ob man die Säure als der ε (Meta-) Phosphorsäure

oder der β(b —, Pyro-) Phosphorsäure angehörig betrachten soll. Aber da man sie in dem ersteren Falle nicht wohl anders als zu der in den Maddrell'schen Salzen enthaltenen und von mir ε^{III}Phosphorsäure genannten Säure hinführen kann, die sich aber nicht mit Beibehaltung ihrer Natur mit mehr Base vereinigen, und noch weniger, so viel wir wissen, durch Behandlung ihrer Salze mit Wasser die Bildung von einem βphosphorsaurem Salz veranlassen zu können scheint, so will es mir vorkommen, wie wenn die Annahme einer βPhosphorsäure in diesen Salzen viel mehr mit den Verhältnissen der hier in Rede stehenden Salze übereinstimme. Mit Annahme der Gründe, welche im vorigen Jahresberichte, S. 102 und 113, vorgelegt worden sind, ist die βPhosphorsäure eine, auf eine solche Weise mit wasserfreier Phosphorsäure gepaarte Phosphorsäure, dass 2 Atome von der letzteren mit 1 Atom von der ersteren gepaart sind, wodurch sie (wenn $\overset{.....}{\mathrm{P}}$ die mit Basen verbindbare Phosphorsäure und $\overset{.....}{\mathrm{P}}$ die wasserfreie und nur als Paarling in die Salze mit eintretender Phosphorsäure bezeichnet) in ihre Salze als $2\dot{r}\overset{.....}{\mathrm{P}} + \overset{.....}{\mathrm{P}}'$ eintritt. Da inzwischen die von Rose untersuchten Salze basische Salze von dieser βPhosphorsäure sind, so folgt, dass diese Salze nicht durch die Zusammensetzungsformel $\dot{r}^3\overset{.....}{\mathrm{P}}'$ repräsentirt werden können, sondern dass sie in der That $= (2\dot{r}^3\overset{.....}{\mathrm{P}} + \overset{.....}{\mathrm{P}}') + \dot{r}^3$ sind. Der Haupt-Einwurf, welcher wider diese Ansicht gemacht werden kann, besteht in der Schwierigkeit, den Umstand zu erklären, dass man aus den in Rede stehenden Salzen das Alkali $= \dot{r}'$ einen bedeutenden Theil nach durch fortgesetztes Behandeln mit warmem Wasser ausziehen kann, und dass in

diesem Fall der Platz desselben durch ein entsprechendes Aequivalentgewicht Wasser ersetzt wird. Bevor man jedoch diesem Umstande ein grösseres Stimmrecht einräumt, dürfte wohl Grund vorhanden seyn, ein durch warmes Wasser metamorphosirtes Salz genauer zu studiren.

ε(Meta) Phosphorsäure.

Fleitmann[1]) hat seine, gemeinschaftlich mit Henneberg[2]) begonnenen Untersuchungen in Betreff der ε(Meta-) Phosphorsäure fortgesetzt. Nachdem er dabei seine Ansicht über die sechsbasische Beschaffenheit der Phosphorsäure, wie sie von ihm das vorige Mal aufgestellt worden war und, wie es scheinen will nicht befriedigend erkannt hatte, besonders in Folge der bewiesenen Existenz von verschiedenen Phosphorsäuren, ging er zu einer genaueren Prüfung aller Modificationen dieser Säure über, wobei er, mit der Annahme, dass $\dot{H}\ddot{\ddot{P}}$ sich vervielfachen und in Verbindungen eintreten kann bis zu dem Verhältnisse, dass 6 Atome $\ddot{\ddot{P}}$ verbunden sind mit $6\dot{H}$, nennt er die Säure in

$\ddot{\ddot{P}} + \dot{H}$ Monometaphosphorsäure (meine ε^{I}Phosphorsäure)
$2\ddot{\ddot{P}} + 2\dot{H}$ Dimetaphosphorsäure (meine ε^{II}Phosphorsäure)
$3\ddot{\ddot{P}} + 3\dot{H}$ Trimetaphosphorsäure (meine ε^{III}Phosphors.)
$4\ddot{\ddot{P}} + 4\dot{H}$ Tetrametaphosphorsäure (meine ε^{IV}Phosphors.)
$6\ddot{\ddot{P}} + 6\dot{H}$ Hexametaphosphorsäure (meine ε^{VI}Phosphors.).

Ob aber eine dahin gehörende Phosphorsäure den Namen Mono-, Di-, Tri- u. s. w. Phosphorsäure erhalten soll, lässt Fleitmann von den Doppelsalzen entscheiden, welche eine Säure geben kann, und da die nach dem vorigen Jahresberichte[2]) von ihm unter-

1) Poggend. Ann. LXXVIII, 233. 338.
2) Jahresbericht XXIX, 102.

suchte Phosphorsäure ein Baryt-Natronsalz bildet, worin 1 Atom Natronsalz mit 2 Atomen Barytsalz verbunden ist, so nennt er die da beschriebene Säure *Trimetaphosphorsäure.* Ohne jedoch auf die Vorbemerkungen einzugehen, welche von Fleitmann angeführt worden sind, erkenne ich jedoch an, dass sie uns ein Mittel in die Hände geben können, um diese verwandten Säuren systematisch aufzustellen, und dass das Princip, welches wir also bekommen, immer besser ist, als keines. Aus diesem Grunde habe ich auch in der vorhin aufgestellten Uebersicht hinzugefügt, wie sie nach meiner Ansicht benannt werden müssen.

Fleitmann unternahm eine genauere Erforschung der Phosphorsäure, welche in den von Maddrell dargestellten Salzen enthalten ist. Als er dann versuchte, die Säuren aus dem Kupferoxydsalze durch Schwefelwasserstoff zu isoliren, fand er, dass dieses nicht möglich war[1]), dass es aber leicht geschehen konnte, als er das Salz mit Schwefelkalium, Schwefelnatrium und besonders mit Schwefelammonium behandelte. Da die Doppelsalze, welche diese Säure bildet, nach der Formel $\dot{r} + \dot{r}' + 2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{P}}$ zusammengesetzt sind, so nennt Fleitmann die darin eingetretene Säure Dimetaphosphorsäure; aber da die Salze nach meiner Ansicht die Phosphorsäure einen Theil nach wasserfrei enthalten, nämlich als $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{P}} + 2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{P}}'$ (worin $2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{P}}'$ die

1) Er giebt an, dass die (Trimeta-, im vorigen Jahresberichte sogenannte ε^{IV}-, aber jetzt) ε^{III}Phosphorsäure sich leicht aus ihren Salzen mit Silberoxyd und Bleioxyd abscheiden lasse, und dass sie in der Kälte vielen Bestand habe, dass sie aber beim Verdunsten ihrer Lösung in gewöhnliche Phosphorsäure übergehe.

wasserfreie Säure bezeichnet, so würden die Salze zu betrachten seyn $= \dot{r}^3 + \dot{r}'^3 + 2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}' = (\dot{r}^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}') + (\dot{r}'^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}') = \dot{r}^3{}_{\varepsilon}{}^{II}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + \dot{r}'^3{}_{\varepsilon}{}^{II}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$.

Das Maddrell'sche Kupferoxydsalz, welches der Bereitung von anderen Verbindungen der ε^{II}Phosphorsäure zu Grunde liegt, wird nach Fleitmann am besten dargestellt, wenn man Kupferoxyd mit Phosphorsäure in dem Verhältnisse von $4\dot{C}u$ zu $5\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ behandelt. Die Phosphorsäure wird als Lösung von bekannter Stärke angewandt und zu dem Kupferoxyd gesetzt. Ausserdem setzt man ein wenig Salpetersäure hinzu, um die Einwirkung derselben zu erleichtern. Die anfänglich klare Lösung des Kupferoxyds in der flüssigen Phosphorsäure fängt bald an sich zu trüben, wenn man sie verdunstet; die Masse wird dickflüssig und es setzt sich dann ein blau gefärbtes amorphes Salz daraus ab, welches saures αphosphorsaures Kupferoxyd ist $= 2\dot{C}u^3{}_{\alpha}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + \dot{H}^3{}_{\alpha}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$. Wird das Erwärmen fortgesetzt, so löst sich dieses Salz wieder auf und bald darauf erstarrt die Flüssigkeit von Neuem, indem ein unlösliches weissblaues Salz abgeschieden wird, welches βphosphorsaures Kupferoxyd ist $= 2\dot{C}u^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}'$. Setzt man aber das Erhitzen noch länger fort und erhalt man es unter stetem Umrühren bei $+ 350^o$, so geht das ganze Salz in ε^{II}phosphorsaures Kupferoxyd über, während überschüssige Phosphorsäure aus dem Gemisch wegzurauchen anfängt. Die Masse behandelt man nun mit kaltem Wasser, um daraus überschüssige Phosphorsäure auszuziehen, und wäscht das ungelöste Salz so lange mit Wasser aus, als dieses davon noch sauer wird. Auf diese Weise wird das Kupferoxydsalz pulverig und undeutlich krystallinisch

erhalten, aber deutlicher krystallisirt bekömmt man es, wenn man bei der Bereitung einen grösseren Ueberschuss von Phosphorsäure anwendet, wiewohl auf der anderen Seite nichts erhalten wird, wenn die Phosphorsäure in einem gar zu grossen Ueberschuss angewandt wird. Dieses Kupfersalz ist blauweiss, unlöslich in Wasser, und fast eben so unlöslich in den meisten selbst concentrirten Säuren und Alkalien. Nur in der Wärme wird es von Ammoniak und von concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, wobei das Ammoniak nicht verändernd auf die Säure einwirkt, aber Schwefelsäure setzt die Phosphorsäure in gewöhnliche ^{a}Phosphorsäure um. **Fleitmann** bezeichnet die Zusammensetzung mit der Formel $\dot{C}u^{2}\overset{:\cdot:}{\mathrm{P}}{}^{2}$, welche ich jedoch in $\dot{C}u^{4}\overset{:\cdot:}{\mathrm{P}} + 2\overset{:\cdot:}{\mathrm{P}} = \dot{C}u^{3}{}_{\varepsilon}{}^{II}\overset{:\cdot:}{\mathrm{P}}$ verwandele.

Wird das hier beschriebene Kupfersalz mit einer warmen Lösung von Schwefelnatrium zersetzt, so erhält man nach dem Abfiltriren des Schwefelkupfers eine Lösung, woraus beim Verdunsten oder noch besser durch einen allmälig hinzugefügten Zusatz von Alkohol $_{\varepsilon}{}^{II}$phosphorsaures Natron, $\dot{N}a^{3}{}_{\varepsilon}{}^{II}\overset{:\cdot:}{\mathrm{P}} + 6\dot{H}$, in langen Nadeln anschiesst. Das krystallisirte Salz löst sich in 7,2 Theilen kaltem oder warmem Wasser, ist unlöslich in starkem Alkohol und in ziemlich verdünntem Spiritus, verliert bei + 100° alles Wasser, und das wasserfreie Salz nimmt mit Begierde wieder Wasser auf, wenn man es damit durchfeuchtet. Es schmilzt beim Beginn des Glühens, und lässt beim raschen Erkalten gewöhnliches ^{c}phosphorsaures Natron zurück. Vor dem Schmelzen behält es jedoch seine Eigenschaften von $^{\varepsilon}$phosphorsaurem Salz bei, und es geht vorher auch nicht in das **Graham**'sche $_{\varepsilon}{}^{III}$phosphorsaure Salz mit Wasser über. In seiner

Lösung bleibt es in der Kälte unverändert neutral, aber beim Kochen wird die Lösung allmälig sauer, indem sich das Salz in ^{a}phosphorsaures Salz verwandelt, ohne vorher die übrigen Grade der Modificationen von Phosphorsäure zu durchlaufen. Die Lösung des Salzes sowohl in kaustischem Natron als auch in Chlorwasserstoffsäure verändert sich in der Kälte nicht, aber leicht im Kochen, besonders wenn Schwefelsäure, anstatt Salzsäure, angewandt wird. Ausser durch die Krystallform unterscheidet es sich von dem ε^{III}phosphorsauren Natronsalz dadurch, dass es mit Metalloxyden und alkalischen Erden einfache und Doppelsalze giebt, welche schwerlöslich sind.

ε^{II}Phosphorsaures Kali, $\dot{K}^{3}\varepsilon^{II}\ddot{\overline{P}} + 3\dot{H}$, wird auf dieselbe Weise krystallisirt erhalten, wie das Natronsalz. Es löst sich in 1,2 Theilen Kali oder warmem Wasser. Bei + 100° verliert es sein Krystallwasser. Nach dem Erhitzen bis zum schwachen Glühen ist es unlöslich. Es schmilzt in einer niedrigeren Temperatur als das Natronsalz und erstarrt nachher krystallinisch, aber in diesen beiden Fällen hat es sich in die unlösliche Verbindung der Modification von εPhosphorsäure verwandelt. Im Uebrigen sind die Reactionen denen des Natronsalzes ähnlich.

Das *Ammoniumoxydsalz*, $\dot{A}m^{3}\varepsilon^{II}\ddot{\overline{P}}$, schiesst wasserfrei und in kurzen Prismen an, welche dem monoklinometrischen System angehören. Es löst sich in 1,15 Theilen kaltem oder warmem Wasser, aber in verdünntem Alkohol ist es weit leichter löslich als die beiden vorhergehenden Salze. Es kann bis zu + 300° erhitzt werden, ohne im Gewicht zu verlieren, aber es wird dabei doch weiss und undurchsichtig. Bei diesem Erhitzen, so wie auch durch

Glühen, wobei es einen bedeutenden Theil seines Ammoniaks behält, was selbst nicht vollständig durch Kochen mit kaustischem Kali ausgetrieben werden kann, geht das Salz in die unlösliche Modification über.

Das *Silberoxydsalz*, $\dot{Ag}^{3}\varepsilon^{III}\ddot{\overline{P}}$, ist wasserfrei und schlägt sich bei der Bildung durch doppelte Zersetzung in concentrirten Lösungen krystallinisch nieder, aber deutlicher krystallisirt aus verdünnteren Lösungen. Es ist weniger löslich, als das ε^{III}phosphorsaure Salz. Es schmilzt in der Glühhitze und geht dabei in die unlösliche Modification von εPhosphorsäure über.

Das *Bleioxydsalz*, $\dot{Pb}^{3}\varepsilon^{III}\ddot{\overline{P}}$, ist ebenfalls wasserfrei und wird auf dieselbe Weise krystallisirt erhalten, wie das Silberoxydsalz. Dieses Salz enthält immer eingemengtes salpetersaures Bleioxyd, wenn dieses Bleisalz zur Bereitung angewandt worden ist.

Das *Barytsalz*, $\dot{Ba}^{3}\varepsilon^{III}\ddot{\overline{P}} + 6\dot{H}$, schlägt sich in nadelförmigen Krystallen nieder, wenn man eine concentrirte Lösung von Chlorbarium mit einer concentrirten Lösung von dem Natronsalz vermischt. Wird das Ammoniumoxydsalz zur Bereitung angewandt, so scheidet es sich weniger krystallinisch ab. Bei + 150° geht nicht alles Wasser daraus weg. Von concentrirter Salpetersäure wird es wenig angegriffen, selbst im Sieden. Beim Glühen schmilzt es nicht, aber es wird dabei umgesetzt. Das krystallisirte Salz ist dem ε^{III}phosphorsauren Barytsalz ähnlich, welches letztere jedoch $1\frac{1}{2}$ Mal mehr Wasser enthält und daher der Formel $\dot{Ba}^{3}\varepsilon^{III}\ddot{\overline{P}} + 9\dot{H}$ entspricht. Aus diesen beiden Barytsalzen hat Fleitmann die beiden verschiedenen Natronsalze: $\dot{Na}^{3}\varepsilon^{III}\ddot{\overline{P}} + 6\dot{H}$ und $\dot{Na}^{3}\varepsilon^{III}\ddot{\overline{P}} + 9\dot{H}$ wieder hergestellt.

Das *Kalksalz*, $\dot{C}a^{3}\varepsilon^{II}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 6\dot{H}$, scheidet sich krystallinisch ab, wenn man das Natronsalz zu einem Ueberschuss von Chlorcalcium setzt. Wendet man dazu das Ammoniumoxydsalz an, so enthält der Niederschlag immer Ammoniumoxyd in Gestalt eines Doppelsalzes. Selbst von concentrirter Salpetersäure und Salzsäure wird es wenig angegriffen. Bei + 100° geht nicht alles Wasser daraus weg.

Das *Kupferoxydsalz* schlägt sich nicht nieder, wenn man schwefelsaures Kupferoxyd zu einer concentrirten Lösung von dem Natronsalz setzt, fügt man aber dann Alkohol hinzu oder lässt man das Gemisch in der Luft verdunsten, so scheidet es sich als ein hellblaues Pulver ab. Wendet man Kupferchlorid anstatt schwefelsaures Kupferoxyd an, so scheidet sich jedoch das in Rede stehende Salz viel eher ab, selbst ohne Zusatz von Alkohol, aber das Salz enthält dann immer eine geringe Menge von Kupferchlorid. Das auf diese Weise bereitete Salz ist nach der Formel $\dot{C}u^{4}\varepsilon^{II}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 12\dot{H}$ zusammengesetzt. In Wasser ist es vollkommen unauflöslich und es verliert bei + 100° nicht sein Krystallwasser.

Das *Manganoxydulsalz*, $\dot{M}n^{3}\varepsilon^{II}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 12\dot{H}$, wird am besten aus dem Ammoniumoxydsalz und Manganchlorür bereitet, wobei es sich röthlich weiss niederschlägt. Das Wasser geht nicht bei + 100° daraus weg, aber wohl beim Glühen, wodurch jedoch die ε^{II}Phosphousäure in keine andere Modification übergeht.

Das *Zinkoxydsalz*, $\dot{Z}n^{3}\varepsilon^{II}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 12\dot{H}$, wird auf ähnliche Weise bereitet wie das Manganoxydulsalz. Erst in der Glühhitze geht das Wasser daraus weg, wobei jedoch die Säure darin keine Veränderung erleidet.

Das *Talkerdesalz*, $\dot{M}g^{3}\varepsilon^{II}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 14\dot{H}$, setzt sich als

Krystallkruste ab, wenn man das Ammoniumoxydsalz zu einem Ueberschuss von Chlormagnesium setzt und das Gemisch eine Zeitlang ruhig stehen lässt. Durch einen Zusatz von Alkohol scheidet sich das Salz früher ab, kommt aber zu viel davon hinzu, so setzt sich das Salz als ein Syrup ab, welcher erst nach längerer Zeit erstarrt. Es ist unlöslich in Wasser, scheint bei + 100° nur 2 Atome Wasser zu verlieren, schmilzt nicht in der Glühhitze, aber es ist nicht untersucht worden, ob die Säure dabei metamorphosirt wird.

Die Verbindungen der *Strontianerde*, des *Eisenoxyduls*, *Nickeloxyduls* und *Kobaltoxyduls* mit ε^{II}Phosphorsäure wurden eben so bereitet, wie die vorhergehenden, aber sie sind nicht genauer untersucht worden. Aber die Verbindungen von Eisenoxyd und anderen schwächeren Metallbasen hat Fleitmann nicht darstellen können.

Die ε^{II}Phosphorsäure hat grosse Neigung, Doppelsalze zu bilden.

Vermischt man eine concentrirte Lösung von ε^{II}phosphorsaurem Natron und ε^{II}phosphorsaurem Kali, oder setzt man zu der Lösung des einen von diesen Salzen die Chlorverbindung des anderen Radicals, so scheidet sich ein Krystallmehl ab, welches

ε^{II}Phosphorsaures Natron-Kali $= \dot{K}^3\varepsilon^{II}\ddot{\bar{P}} + \dot{Na}^3\varepsilon^{II}\ddot{\bar{P}} + 6\dot{H}$ ist, welches aber in grösseren Krystallen erhalten werden kann, wenn man die Lösung desselben verdunstet. Dieses Doppelsalz löst sich in 21 Theilen Wasser. Es verliert sein Wasser nicht vollständig bei + 150°. Beim Glühen schmilzt es zu einem Glas, wodurch dann auch die Phosphorsäure in die gewöhnliche Modification übergegangen ist.

Das *Ammoniumoxyd-Natron-Doppelsalz* $= \dot{A}m^{3}{}_{\varepsilon}{}^{II}\ddot{\overline{P}} + \dot{N}a^{3}{}_{\varepsilon}{}^{II}\ddot{\overline{P}} + 6\dot{H}$, ist leichter löslich als das einfache Natronsalz, aber schwerer löslich als das einfache Ammoniumoxydsalz. Es krystallisirt wie das Kalisalz und verliert bei $+ 100^{0}$ alles Krystallwasser.

${}_{\varepsilon}{}^{II}$*Phosphorsaures Ammoniumoxyd-Kali* wird in zweierlei Vereinigungs-Verhältnissen erhalten. Vermischt man die Lösungen gleicher Atomgewichte von beiden einfachen Salzen, so schiesst zuerst ein Salz an, welches $3\dot{K}^{3}{}_{\varepsilon}{}^{II}\ddot{\overline{P}} + \dot{A}m^{3}{}_{\varepsilon}{}^{II}\ddot{\overline{P}} + 12\dot{H}$ ist, und welches bei $+ 150^{0}$ sein Krystallwasser verliert, und nachher schiesst ein Salz an, welches $= \dot{K}^{3}{}_{\varepsilon}{}^{II}\ddot{\overline{P}} + 3\dot{A}m^{3}{}_{\varepsilon}{}^{II}\ddot{\overline{P}}$ ist, welches also kein Wasser enthält, und welches bei $+ 200^{0}$ nichts im Gewicht verliert. Die hier eintretenden Basen scheinen jedoch mit einander Verbindungen nach ungleichen Proportionen eingehen zu können, je nachdem die Krystallisations-Umstände verschieden sind. Nach diesen letzten Formeln sollte man vermuthen können, dass der Name Dimetaphosphorsäure, welchen Fleitmann der hier eingetretenen Säure gegeben hat, und welche ich ${}_{\varepsilon}{}^{II}$Phosphorsäure nenne, nicht der richtige Name wäre, sondern dass die Säure vielmehr Tetrametaphosphorsäure $=$ ${}_{\varepsilon}{}^{IV}$Phosphorsäure heissen müsste. Da sich jedoch Kali und Ammoniumoxyd einander in mehrfachen Verhältnissen vertreten zu können scheinen, und da die hier angeführten Thatsachen ganz vereinzelt da stehen, so glaube ich, dass ihnen kein grösseres Stimmrecht eingeräumt werden könne.

Behandelt man ${}_{\varepsilon}{}^{II}$phosphorsaures Bleioxyd mit einem Ueberschuss von ${}_{\varepsilon}{}^{II}$phosphorsaurem Ammoniumoxyd, oder setzt man salpetersaures Bleioxyd zu ei-

nem Ueberschuss von dem letzten Salze, so bildet sich ein Doppelsalz von

ε^{II}*Phosphorsaurem Ammoniumoxyd-Bleioxyd*, $\dot{P}b^3 \varepsilon^{II}\dddot{P}$, in Krystallblättern. Dieses wasserfreie Salz ist schwerlöslich und verliert bei + 150° nichts im Gewicht. Selbst im Glühen geht das Ammoniumoxyd schwierig daraus weg.

Es existirt auch ein analoges *Natron-Bleioxydsalz*, welches aber weit leichter zersetzt wird.

ε^{II}*Phosphorsaurer Ammoniumoxyd-Kalk*, $\dot{C}a^3 \varepsilon^{II}\dddot{P} + \dot{A}m^3 \varepsilon^{II}\dddot{P} + 6\dot{H}$, schlägt sich nieder, wenn man Chlorcalcium zu einem Ueberschuss von dem einfachen Ammoniumoxydsalz setzt. Das Salz ist schwer löslich und verliert bei + 100° kein Wasser.

ε^{II}*Phosphorsaures Ammoniumoxyd-Kupferoxyd* = $\dot{C}u^3 \varepsilon^{II}\dddot{P} + \dot{A}m^3 \varepsilon^{II}\dddot{P}$, schlägt sich nieder, wenn man 2 Aequivalente ε^{II}phosphorsaures Ammoniumoxyd mit 1 Aequivalent Kupferchlorid vermischt. Es ist schön blau, schwer löslich, und enthält zuweilen 12 und zuweilen 2 Atome Wasser. In dem ersten Falle gehen daraus 6 Atome Wasser bei + 100° weg.

Ausserdem hat Fleitmann die Ammoniumoxyd-Doppelsalze mit *Talkerde*, *Manganoxydul* und *Zinkoxyd* dargestellt, welche mit 18 Atomen Wasser zu krystallisiren scheinen, so wie auch ein Doppelsalz mit *Cadmiumoxyd*, welches 9 Atome Wasser zu enthalten scheint. Inzwischen sind diese Doppelsalze nicht genauer untersucht worden. Das Barytsalz scheint gleichwie das Silberoxydsalz kein Doppelsalz mit dem Ammoniumoxydsalz bilden zu können.

Durch Zusammenschmelzen von Manganoxydul und Zinkoxyd mit Phosphorsäure in ähnlicher Art, wie für das Kupfersalz angegeben worden ist, hat Fleit-

mann die wasserfreien Verbindungen derselben mit Phosphorsäure dargestellt, und durch ein genaueres Studium dieser Verbindungen hat er nachher gefunden, dass die Phosphorsäure in Gestalt von ε^{II}Phosphorsäure darin enthalten ist. In welcher Modification sie dagegen bei einer ähnlichen Behandlungsweise mit Kobaltoxydul, Nickeloxydul und Talkerde in Verbindung tritt, konnte er nicht erforschen, weil die gebildeten Verbindungen weder durch Behandlung mit Schwefelkalium, Schwefelammonium und kohlensaurem Alkali, noch mit εphosphorsaurem Alkali zu zersetzen waren. Eben so versuchte er vergebens, die auf ähnliche Weise gebildeten Verbindungen mit Baryt, Strontian und Kalk zu zersetzen.

Versucht man nach der so eben für andere Basen angeführten Methode ein wasserfreies Bleisalz aus Phosphorsäure und Bleioxyd darzustellen, so löst sich das gebildete Salz in überschüssiger Phosphorsäure weit eher auf, als dass man darüber sicher werden könnte, ob nicht eine ε(Meta-) Phosphorsäure-Modification gebildet worden ist. Dagegen wird dieses Salz sehr leicht in durchsichtigen Prismen krystallisirt erhalten, wenn man die Masse langsam erkalten lässt. Es schmilzt in der Glühhitze und erstarrt beim raschen Erkalten zu einer amorphen Masse. Das auf diese Weise gebildete Bleisalz zersetzt sich mit Leichtigkeit selbst in der Kälte durch Schwefelalkalien und die neuen Salze, welche in dieser Art durch doppelte Zersetzung gebildet werden können, enthalten eine neue Modification der Phosphorsäure, welche Fleitmann *Tetrametaphosphorsäure* genannt hat, und welche ich bis auf Weiteres ε^{IV}*Phosphorsäure* nennen will.

ε^{IV}Phosphorsäure = Tetrametaphosphorsäure.

Nach der Behandlung mit Schwefelnatrium hat die

Salzlösung eine schleimige Consistenz, so dass sie sich nicht filtriren lässt. Enthielt aber das Bleisalz ein amorphes Salz, so lässt sich das Schwefelblei doch aus einer sehr verdünnten Lösung abscheiden, woraus man dann das Natronsalz durch Alkohol als einen Schleim niederschlagen kann, welcher sich wie Caoutchouc in lange Fäden ziehen lässt, die sich auch beim Loslassen wieder zusammenziehen. Die neutrale Lösung davon trocknet zu einer durchsichtigen, gesprungenen Masse ein, welche nicht wie gewöhnliches ε^{I}phosphorsaures Natron hygroscopisch ist. Das Natronsalz schmilzt im Glühen unter Abgabe seines Wassers, und es geht dabei in ε^{I}phosphorsaures Natron über. Mit den Lösungen von alkalischen Erden gibt das Natronsalz Niederschläge, welche dem mit Alkohol ausgefällten Natronsalz ähnlich aussehen, welche elastische Massen bilden, nach längerer Zeit eine saure Reaction annehmen und dabei in gewöhnliche phosphorsaure Salze übergehen. Bei den Analysen der Salze von Bleioxyd und Natron hat es sich herausgestellt, dass die darin enthaltene Phosphorsäure der εModification angehört, doch haben keine solche Doppelsalze dargestellt werden können, mit denen eine grössere Gewissheit über die Zusammensetzung dieser Säure zu erhalten gewesen wäre. Da jedoch Fleitmann die Zusammensetzung der ε^{IV}Phosphorsäure als völlig erwiesen betrachtet, und da die gebildete εPhosphorsäure ein Multiplum von den Elementen derselben seyn muss, so hält er es für am wahrscheinlichsten, dass sie die doppelte Anzahl von Elementen enthalte.

Schmilzt man gleiche Atomgewichte von ε^{IV}phosphorsaurem Kupferoxyd und ε^{IV}phosphorsaurem Natron zusammen, und kocht man die Masse dann lang-

sam ab, so schiessen daraus drei Salze an, nämlich 1) ε^{II}phosphorsaures Kupferoxyd, 2) ε^{III}phosphorsaures Natron und 3) das Doppelsalz, welches Kupferoxyd und Natron enthält, aber welches auch rein und ohne Einmengung von den beiden anderen Salzen erhalten werden kann, wenn man bei dem Schmelzen $\frac{1}{4}$ freier Phosphorsäure im Ueberschuss zugesetzt hat. Dieses letztere Salz, welches bei der Zersetzung durch Schwefelnatrium herausstellte, dass es die εPhosphorsäure in der ε^{IV}Modification enthält, ist analysirt worden und in Folge der erhaltenen Resultate ist es nach der Formel $\dot{N}a^{3}\varepsilon^{IV}\overset{..}{P} + \dot{C}u^{5}\varepsilon^{IV}\overset{..}{P}$ zusammengesetzt. Wegen der Eigenschaft, bei der Zersetzung durch Schwefelnatrium elastische Massen zu bilden, will es scheinen, wie wenn auch Wismuthoxyd und Kadmiumoxyd beim Zusammenschmelzen mit Phosphorsäure die Bildung der ε^{IV}Phosphorsäure veranlassen.

Hexametaphosphorsäure = ε^{VI}Phosphorsäure.

Silberoxyd und Quecksilberoxyd scheinen beim Zusammenschmelzen mit Phosphorsäure nur die Bildung der εModification hervorzurufen, weil die gebildeten Verbindungen bei der Zersetzung mit Schwefelnatrium nur das gewöhnliche, zerfliessliche, Graham'sche (Meta-) ε^{IV}phosphorsaure Natron hervorbringen. Die Säure in diesem letzten Salze nennt Fleitmann *Hexametaphosphorsäure* aus dem Grunde, dass wenn man die Lösung dieses Salzes mit Salmiak im Ueberschuss versetzt, sich auf Zusatz von Alkohol ein Niederschlag bildet, welcher nach der Reinigung, d. h. nach dem Wiederauflösen in Wasser und neuem Fällen mit Alkohol, 1 Atom von einem εphosphorsauren Salz gegen 5 Atome von dem anderen εphosphorsauren Salz enthielt. Durch Behandeln der Lösung des so dargestellten Doppelsalzes mit Chlor-

calcium hat er angeblich auch ein Salz erhalten, dessen Zusammensetzung der Formel = $5\dot{C}a + \dot{A}m + 6\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$ entsprechend gefunden wurde, welche Formel aber nach der hier angenommenen Bezeichnungsweise in $5(\dot{C}a^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}} + 2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}') + (\dot{A}m\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}} + 2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}') = 5\dot{C}a\varepsilon^{VI}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}} + \dot{A}m^2\varepsilon^{VI}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$ verwandelt werden muss.

Die Phosphorsäure-Modification, welche in den unlöslichen (meta-) phosphorsauren Alkalien enthalten ist, hat Fleitmann mit zwei Basen zu Doppelsalzen zu vereinigen vergebens versucht, weshalb er glaubt, dass ihr diese Eigenschaft fehle, und daher nennt er sie *Monometaphosphorsäure*, während ich sie ε^{I}*Phosphorsäure* nennen will.

Borsaure Salze. Im vorigen Jahresberichte, S. 147, ist angeführt worden, wie Bolley ein früher nicht bemerktes Salz der Borsäure mit Natron analysirt hat, wobei er dasselbe (zufolge der Atomgewichte von Berzelius) nach der Formel $\dot{N}a\dddot{B}^4 + 10\dot{H}$ zusammengesetzt fand. Laurent [1]) findet zufolge seiner Atomgewichte diese Zusammensetzung nicht mit der Formel $B^4O^7R^2 + nR^2O$ übereinstimmend, welche er im Allgemeinen als für alle borsauren Salze gültig aufgestellt hat, und er giebt an, dass er in diesem Salze mehr Wasser, als Bolley gefunden habe, welches Wasser er dadurch vollständig daraus abgeschieden hat, dass er das Salz mit $\frac{1}{10}$ seines Gewichts Isländischem Spath schmolz. Auf diese Weise analysirt fand er das Salz bestehend aus $24Bo^2O^3 + 5Na^2O + 55H^2O$, welcher Formel sich auch die Gestalt von $B^4O^7Na_{\frac{5}{6}}H_{\frac{7}{6}} + 4Aq.$ geben lässt. — Ausserdem hat Laurent Formeln für mehrere andere borsaure Salze mitgetheilt, welche er analysirt zu haben angiebt.

1) Compt. rend. XXIX, 5.

In einer sehr deutlichen und lesenswerthen Abhandlung über die Salze der Kieselsäure hat Laurent [1]) die Gründe vorgelegt, welche ihn veranlasst haben, das wissenschaftliche System zu bilden, welches von ihm und von Gerhardt eine Reihe von Jahren hindurch in der Chemie vertheidigt worden ist, und welches sie das *unitäre* System nennen, um dasselbe von dem dualistischen von Berzelius zu unterscheiden. Dieses System getraut es sich zu, von einem einzigen Ausgangspunkte sowohl die Natur aller salzartigen Verbindungen, als auch die einer Menge von in der organischen Welt bemerkten Metamorphosen aufzufassen und zu erklären. Ohne die Abhandlung fast buchstäblich abzuschreiben kann ich hier nicht über alle die Umstände berichten, welche von Laurent in Betrachtung gezogen worden sind, und noch weniger in eine genauere Kritik darüber eingehen, um dadurch zu zeigen, wie er nach meiner Art Fragen aufzufassen, das Dunkle in Vielem von dem, was wir aufgeklärt zu erhalten wünschen, verdunkelt und wie er gesucht hat, gewissen unerörterten Fragen einen solchen Stempel zu geben, dass gerade das Unbewiesene als völlig bekannt angenommen wird. Ich will hier nur anführen, dass er, indem er die Kieselsäure als aus 1 Atom Silicium und 1 Atom Sauerstoff = $\dot{S}i$ zusammengesetzt betrachtet, das Atomgewicht des Kiesels = 88,8, wie es Pelouze bei der Analyse des Chlorkiesels gefunden hat, als am wahrscheinlichsten anerkennt, dass es aber in 87,5 verändert werden müsse, so dass es ein Multiplum von dem des Wasserstoffs wird. Darauf spricht er seine Vermuthung dahin aus, dass es

Kieselsaure Salze.

1) Revue scientif. XXXIV, 257.

sich mit der Kieselsäure eben so, wie (nach seiner eignen Auffassungsweise) mit der Phosphorsäure verhalte, nämlich dass davon mehrere Modificationen existiren, welche in ihren Verbindungen die Bildung verschiedener Typen veranlassen. Darauf geht er eine Menge Analysen von Mineralien durch, auf deren Grund er es als bewiesen ansieht, dass die Basen, welche nach der allgemeinen Formel $\dot{r}$ zusammengesetzt sind, innerhalb gewisser Grenzen durch die Basen ersetzt werden können, welche nach der allgemeinen Formel $\dddot{R}$ zusammengesetzt sind.

Selenigsaure Salze.

Muspratt[1]) hat einige der selenigsauren Salze untersucht.

Das *neutrale Kalisalz*, $\dot{K}\ddot{S}e$, wird durch Sättigen von kohlensaurem Kali mit seleniger Säure dargestellt, ist aber schwierig rein zu erhalten. Es ist zerfliesslich, sehr leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol, und wird durch diesen aus Wasser in Gestalt eines Oels abgeschieden. Es schmeckt unangenehm, und die Lösung desselben reagirt stark alkalisch auf Reactionspapier.

Das *zweifach-selenigsaure Kali* — $\dot{K}\ddot{S}e + \dot{H}\ddot{S}e$, wie es nach dem Trocknen zusammengesetzt ist, krystallisirt am besten aus einer sauren Lösung, wenn man diese über Schwefelsäure stehen lässt, in seideglänzenden Krystallen. Aus der Lösung desselben in Wasser scheidet es sich durch Alkohol in Gestalt eines Oels ab, welches sich dann aber bald in Krystalle verwandelt. Beim Erhitzen giebt dieses Salz Wasser und selenige Säure ab, mit Zurücklassung von neutralem Salz.

Vierfach-selenigsaures Kali ist sehr zerfliesslich

1) Chem. Soc. Quat. Journ. II, 52.

und konnte von Muspratt nicht in einem für die Analyse geeigneten Zustande erhalten werden.

Das *neutrale Natronsalz* $= \dot{Na}\ddot{Se}$ nach dem Trocknen über Schwefelsäure, ist nicht zerfliesslich. Es scheidet sich durch Alkohol aus seiner Lösung in Wasser ab, und scheint mit Wasser nicht krystallisiren zu können.

Das *zweifach-selenigsaure Natron*, $\dot{Na}\ddot{Se} + \dot{\bar{H}}\ddot{Se} + 2\dot{\bar{H}}$ giebt im Sandbade leicht sein Wasser ab, schmilzt in der Rothglühhitze, wobei selenige Säure und eine weisse krystallinische Salzmasse weggehen, mit Zurücklassung von neutralem Salz. Wird dieses Salz in seleniger Säure aufgelöst und die Lösung freiwillig verdunsten gelassen, so schiesst daraus das

Vierfach-selenigsaure Natron an $= \dot{Na}\ddot{Se} + 3\dot{\bar{H}}\ddot{Se} + \dot{\bar{H}}$ nach dem Trocknen über Schwefelsäure. Dieses Salz ist nicht zerfliesslich, und schmilzt leicht zu einer rothgelben Flüssigkeit.

Neutrales selenigsaures Ammoniumoxyd, $= \dot{Am}\ddot{Se}$ wird erhalten, wenn man Ammoniakgas in eine Lösung der selenigen Säure in Alkohol einleitet, oder wenn man Alkohol zu einer Lösung der selenigen Säure in sehr concentrirtem kaustischem Ammoniak setzt. Das Salz scheidet sich dann in glänzenden Krystallen ab. Bringt man einen Tropfen von concentrirtem Ammoniak auf krystallisirte selenige Säure, so vereinigen sie sich mit Entwickelung von Wärme, wodurch zuweilen ein Theil des Selens reducirt wird.

Selenigsaure Talkerde, $\dot{Mg}\ddot{Se} + 3\dot{\bar{H}}$, bleibt in Gestalt eines krystallinischen Salzes zurück, wenn man kohlensaure Talkerde mit seleniger Säure behandelt. Aus einer Lösung in siedendem Wasser schiesst sie in rhombischen Prismen an.

Selenigsaure Thonerde, $\ddot{\bar{A}}l\ddot{S}e^3 + 3\dot{H}$, wird durch Fällung einer Lösung von Alaun mit neutralem selenigsaurem Alkali bereitet, worauf man den Niederschlag über Schwefelsäure trocknet. Sie ist amorph.

Neutrales selenigsaures Chromoxyd, $\ddot{Cr}\ddot{S}e^3$, schlägt sich als ein amorphes, grünes Pulver nieder, wenn man Chromchlorid mit selenigsaurem Ammoniumoxyd vermischt. Wird dieses Salz in seleniger Säure aufgelöst und die Lösung verdunstet, so bekommt man einen grünen Firniss.

Selenigsaures Eisenoxyd, $\ddot{F}e\ddot{S}e^3 + 4\dot{H}$, schlägt sich mit weisser Farbe nieder, wenn Eisenchlorid durch selenigsaures Ammoniumoxyd zersetzt wird.

Selenigsaures Manganoxydul, $\dot{M}n\ddot{S}e + 2\dot{H}$, wird in Gestalt eines grauweissen Pulvers erhalten, wenn man kohlensaures Manganoxydul mit seleniger Säure behandelt. Es löst sich ohne Färbung in kalter Salzsäure, aber in der Wärme mit rosenrother Farbe. Es löst sich in seleniger Säure auf.

Selenigsaures Nickeloxydul, $\dot{N}i\ddot{S}e + \dot{H}$, schlägt sich als grünes Pulver nieder, welches beim Trocknen weiss wird, wenn man schwefelsaures Nickeloxydul durch selenigsaures Kali zersetzt. Es löst sich in seleniger Säure mit grüner Farbe, aber die Lösung trocknet beim Verdunsten zu einem Gummi ein.

Selenigsaures Zinkoxyd, $\dot{Z}n\ddot{S}e + 2\dot{H}$, ist ein weisses, unlösliches krystallinisches Pulver, welches beim Erhitzen selenige Säure abgiebt und basisches Salz zurücklässt.

Neutrales selenigsaures Kupferoxyd, $2\dot{C}u\ddot{S} + \dot{H}$, schlägt sich mit grüngelber Farbe und krystallinisch nieder, wenn man selenigsaures Ammoniumoxyd mit schwefelsaurem Kupferoxyd zersetzt. Beim Trocknen

über Schwefelsäure wird es schön blau. Es löst sich nicht in seleniger Säure auf.

Ausser den angeführten Salzen, welche sämmtlich mehr oder weniger analysirt worden sind, hat Muspratt auch Reactionen über die Verbindungen von seleniger Säure mit Baryt, Strontian, Kalk, Beryllerde, Eisenoxydul, Kobaltoxydul, Kadmiumoxyd, Bleioxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxyd, Lithion, Yttererde, Ceroxyd, Zirkonerde, Uranoxyd und Zinnoxyd angestellt, die aber nichts Neues darzubieten scheinen.

Para-Wolframsaure Salze.

Im Jahresberichte XXVIII, 117, finden sich Verhältnisse der Wolframsäure von Laurent angeführt. Derselbe [1]) hat sich nun von Neuem mit diesem Gegenstande beschäftigt, aber dabei nur die parawolframsauren Salze behandelt, welche er auf den Grund der folgenden Verhältnisse als so beschaffen betrachtet, dass sie nicht mit den wolframsauren Salzen vereinigt werden können: 1) die löslichen parawolframsauren Salze werden nicht gefällt, wenn man schwache Salpetersäure oder Salzsäure zu ihrer Lösung setzt; 2) die Verbindungen der Parawolframsäure mit Talkerde, Zinkoxyd und Kupferoxyd lösen sich nach der Behandlung mit wenig schwacher Salpetersäure in wenig Wasser; 3) vermischt man die Salze von Kali oder Natron mit Ammoniak im Ueberschuss, so verwandeln sie sich nicht in wolframsaure Salze, sondern es entstehen dabei Doppel- oder Tripelsalze, deren Zusammensetzung nach Laurent's Atomgewichten und Aufstellungsweise von Formeln durch $W^4O^{14}R^{\frac{10}{3}}H^{\frac{2}{3}}$ ausgedrückt wird; 4) setzt man die Lösung von salpetersaurer Talkerde oder Zinkoxyd in Ammoniak zu parawolframsauren Salzen, so erhält

1) Compt. rend. XXIX, 157.

man fast unlösliche Salze von drei Basen, während wolframsaure Salze unter denselben Umständen nicht verändert werden; 5) eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in Ammoniak giebt mit parawolframsauren Salzen einen krystallinischen Niederschlag, aber nicht mit wolframsauren Salzen; 6) die Parawolframsäure kann basische Salze bilden, welche geröthetes Lackmuspapier blau färben, und deren Zusammensetzung dessen ungeachtet nach Laurent mit der Formel WO^4R^4 + einen Ueberschuss an Wolframsäure repräsentirt werden kann.

Laurent hat nicht die Zahlenwerthe der Analysen mitgetheilt, welche er angeblich mit einer Menge von parawolframsauren Salzen gemacht hat, sondern er führt nur die Formeln an, welche die Zusammensetzung derselben ausdrücken sollen. Ich will sie hier nicht alle anführen, sondern einige nur als Beispiele, und zwar so, wie er sie selbst aufgestellt hat, z. B. für gewisse neutrale Salze: $W^4O^{14}(K\frac{13}{6}Am\frac{7}{6}H\frac{2}{3})$ + 3Aq. — $W^4O^{14}(K\frac{3}{6}Na\frac{3}{6}Am\frac{14}{6}H\frac{2}{3})$ + 4Aq. — $W^4O^{14}\begin{pmatrix}Cu\\H^3N\end{pmatrix}\frac{10}{3}H\frac{2}{3}$ + 6Aq.; für ein saures Salz: $W^4O^{14}(KNa^2H)$ + 8Aq., und für gewisse basische Salze: $W^4O^{14}Ca\frac{10}{3}H\frac{2}{3}$ + Aq. + 6HCaO und $W^4O^{14}\begin{pmatrix}Ni\\H^3N\end{pmatrix}\frac{5}{3}Ni\frac{5}{3}H\frac{2}{3}$ + 12Aq. + HNiO.

Man verwundert sich mit Grund darüber, wie Laurent so scharfe Analysen von mehreren der wolframsauren Salze machen kann, dass er die angeführten Formeln als völlig richtig dafür annehmen will, indem sie, wenn man sie in die noch allgemeineren umgestalten wollte, ganz eigenthümliche Physiognomien darbieten würden. Natürlicherweise setzen sie auch eine sehr sichere Kenntniss von den

Atomgewichten der darin eintretenden Elemente voraus, besonders von dem des Wolframs, indem die Analysen, welche mit den oben stehenden Formeln übereinstimmen, nicht damit harmoniren würden, wenn das Wolfram ein Atomgewicht hat, welches bedeutend von dem abweicht, welches bisher dafür angenommen worden ist. Es würde unrecht von mir seyn, wenn ich mit apodictischer Gewissheit behaupten wollte, was noch nicht durch Experimente mit völliger Sicherheit dargelegt worden ist, aber nach einigen Untersuchungen, welche darüber in meinem Laboratorium ausgeführt worden sind, will es scheinen, wie wenn die Zahl 1188, welche man bis jetzt als das Atomgewicht des Wolframs repräsentirend angesehen hat, gar zu hoch wäre, und dass sich das Atomgewicht dieses Metalls mehr der Zahl 1150 nähert. Möge es mir also erlaubt seyn, nur die Frage aufzustellen: welchen Weg nehmen in einem solchen Fall die Laurent'schen Formeln?

Schönbein[1]) hat gezeigt, dass Jod auf trocknem Wege aus Jodkalium abgeschieden wird, wenn man dieses mit Arseniksäure zusammenreibt, wobei, besonders in höherer Temperatur arseniksaures Kali, arsenige Säure und Jod gebildet werden. Aehnlich verhält sich auch Antimonsäure dagegen. Chromsäure, zweifach-chromsaures Kali, Molybdänsäure und Wolframsäure scheiden in der Kälte ebenfalls Jod daraus ab, aber Zinnsäure, Titansäure und Uransäure erst in der Wärme. Trägt man Jodkalium in geschmolzene wasserfreie Phosphorsäure, so entwickelt sich Jod mit Heftigkeit und selbst mit einer rasch vorübergehenden Feuer-Erscheinung. Eben so ver- Jodkalium.

1) Poggend. Ann. LXXVIII, 513.

hält sich Phosphorsäurehydrat, aber dabei entsteht zugleich auch Jodwasserstoff. Kieselsäure und Borsäure entwickeln ebenfalls auch Jod daraus, aber erst in einer erhöhten Temperatur und bei Zutritt von Luft oder Sauerstoffgas. Eisenoxyd, schwefelsaures Eisenoxyd und im Allgemeinen alle Eisenoxydsalze, Kaliumeisencyanid und Kupferoxydsalze scheiden schon in der Kälte das Jod daraus ab.

Bromkalium verhält sich zwar gegen die angeführten Reagentien ähnlich wie Jodkalium, aber das Brom wird doch am besten daraus abgeschieden, wenn man saures chromsaures Kali anwendet. Kieselsäure und Borsäure entwickeln jedoch selbst in der stärksten Hitze kein Brom daraus.

Behandelt man Chlorkalium und Chlornatrium unter denselben Verhältnissen, so wird kein Chlor in Freiheit gesetzt, aber dieses ist doch der Fall, wenn man die Chloride von den Radicalen der alkalischen Erden anstatt jener anwendet, besonders wenn man sie mit saurem chromsaurem Kali behandelt.

Dreifach-chromsaures Kali.

Bothe[1]) hat das von Mitscherlich zuerst entdeckte *dreifach-chromsaure Kali* genauer untersucht, welches am besten in gut ausgebildeten, perlmutterglänzenden, tiefrothen Prismen angeschossen erhalten wird, die nach Naumann's Bestimmungen dem monoklinometrischen System angehören, wenn man zweifach-chromsaures Kali bei + 60° in Salpetersäure von 1,210 specifischem Gewicht auflöst und die Lösung langsam erkalten lässt. Es schiessen dabei zweierlei Salze an, die aber auf mechanischem Wege getrennt werden können. Das Salz wird durch Umkrystallisiren gereinigt, wobei es jedoch niemals so

1) Journ. für pract. Chem. XLVI, 184.

schön wieder erhalten wird, wie bei dem ersten Anschiessen aus Salpetersäure. Es ist wasserfrei und seine Zusammensetzung entspricht der Formel $\dot{K}\ddot{C}r^3$. Das Salz decrepitirt beim Erhitzen und schmilzt bei + 145° bis + 160°. Es löst sich leicht in Alkohol, wird aber leicht in dieser Lösung durch Luft zersetzt. In der Luft verlieren die Krystalle ihren Glanz und werden schwarz. Ihr specif. Gewicht ist = 3,613.

Dithionigsaures Natron.

Faget[1] giebt als beste Bereitungsmethode des dithionigsauren Natrons die folgende an: Man kocht eine Lösung von neutralem schwefelsauren Natron mit Schwefel und verdunstet die Flüssigkeit dann zur Krystallisation. Das Salz wird daraus gereinigt, indem man es in seinem Krystallwasser schmilzt, wobei die fremden Stoffe in der Mutterlauge zurückbleiben. Die Reinheit des Salzes prüft man dadurch, dass man es erhitzt, wobei es Schwefel und schweflige Säure abgiebt, während ein Rückstand bleibt, welcher 44,6 Procent betragen muss, und welcher ein Gemenge von schwefelsaurem Natron und Schwefelnatrium ist.

Chlorsaures Natron.

Winckler[2]) bereitet chlorsaures Natron auf folgende Weise: 19½ Unze krystallisirter Weinsäure werden in 10 Pfund Wasser aufgelöst und 18½ Unze reines, krystallisirtes kohlensaures Natron hinzugesetzt. Nach beendigter Reaction werden 16 Unzen chlorsaures Kali darin aufgelöst und die Flüssigkeit nach angemessenem Erhitzen und Durchmischen erkalten und stehen gelassen. Nach 1 bis 2 Tagen wird der gebildete und abgesetzte Weinstein abfiltrirt, die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet und der Rückstand,

1) Journ. de Pharm. XV, 335.
2) Jahrb. für pract. Pharm. XVIII, 35.

welcher 13½ Unze beträgt, in seiner doppelten Gewichtsmenge kaltem Wasser wieder aufgelöst und die Lösung bei + 50° bis 60° zur Krystallisation verdunstet, wodurch man 12 Unzen chlorsaures Natron in schönen Krystallen bekommt, welche rhombische Prismen sind. Lässt man das trockne Salz längere Zeit ruhig stehen, so entwickelt sich daraus ein Gas, welches zwar nach Chlor riecht, aber Winckler glaubt, dass es ausserdem noch ein anderes Gas enthalte.

Soda-Fabrikation.

Brown[1]) hat verschiedene der rohen Materialien und der Producte bei der Soda-Fabrikation untersucht. Seine Abhandlung gehört jedoch ausschliesslich in den Kreis der chemischen Technologie, weshalb ich hier nur ihr Erscheinen anzeige.

Glas.

Die Fabrikation eines Glases, welches in seinen Eigenschaften mit dem böhmischen verglichen werden könnte, ist für die Glasfabrikation in Frankreich schon lange ein gewünschter Gegenstand gewesen, weil sie in bedeckten Tiegeln mit Steinkohlen in ihren Oefen keine Glasmasse schmelzen konnten, welche eben so wenig Alkali enthält, als das böhmische Glas. Ein Glasfabrikant Maes[2]) giebt jedoch an, dass ihm dieses durch einen Zusatz von wenigen Procenten Borsäure zu der Glasmasse geglückt sey. Das Glas soll dadurch so wohl seine Durchsichtigkeit als auch seine Härte behalten. Die Borosilicate, welche Maes bis jetzt studirt hat, sind die von Kali + Zink und Natron + Zink, aber er ist der Ansicht, dass es, um das Glas zweckmässig für optische Zwecke zu erhalten, erforderlich sey, auch die Borosilicate von Baryt,

1) Phil. Magaz. XXXIV, 15.
2) Compt. rend. XXIX, 452.

Blei, Wismuth und mehreren andern Basen zu untersuchen.

Wolframsaures Natron.

Oxland [1]) empfiehlt wolframsaures Natron, anstatt gewisser Zinn-Präparate, zum Färben anzuwenden, wozu dasselbe theils für sich und theils in Verbindung mit gewissen Säuren gebraucht werden kann, je nach den verschiedenen Endzwecken, welche man erreichen will. Ausser der Mittheilung gewisser allgemeiner Vorschriften zum Färben, hat er auch die Methode angegeben, nach welcher man das wolframsaure Natron fabrikmässig darstellen kann

Fluorcalcium.

Wilson [2]) hat die Löslichkeit des Fluorcalciums in Wasser untersucht und gefunden, dass Wasser $\frac{1}{26845}$ seines Gewichts davon auflöst. Von warmem Wasser wird es viel leichter aufgelöst als von kaltem, und es scheidet sich daher aus einer in der Wärme gesättigten Lösung beim Erkalten theilweise wieder ab.

Arseniksaures Talkerde-Natron.

Rose [3]) hat auf ähnliche Weise, wie in Vorhergehenden S. 80 für die Phosphorsäure angegeben worden ist, versucht, auch mit der Arseniksäure analoge Verbindungen hervorzubringen. Wird arseniksaure Ammoniak-Talkerde bis zur Entfernung des Wassers und des Ammoniaks erhitzt und der Rückstand mit 1 Atomgewicht kohlensaurem Kali gelinde geglüht, so bleibt zwar beim Ausziehen der Masse mit Wasser ein unlösliches Salz zurück, welches $\dot{K} + {}_2\dot{M}g + \dddot{\bar{A}}s$ zu seyn scheint, welches aber doch mit gar zu viel mit kohlensaurer Talkerde verunreinigt ist, um darauf ein Urtheil gründen zu können. Beim

1) Journ. de Ch. medic. V, 132.
2) Journ. für pract. Chem. XLVI, 114.
3) Poggend. Ann. LXXVII, 300.

Zusammenglühen angemessener Quantitäten von Arseniksäure, Talkerde und kohlensaurem Natron und nachherigem weiteren Behandeln der geglühten Masse mit Wasser, bekam Rose einen Rückstand, welcher keine Kohlensäure enthielt, aber dafür eine bedeutende Portion Wasser. Nach der damit ausgeführten Analyse zieht er jedoch den Schluss, dass das Product ein Gemenge von $\dot{N}a\dot{M}g^2\ddot{\ddot{A}}s$ und von $\dot{H}\,\dot{M}g^2\ddot{\ddot{A}}s$ sey, verunreinigt mit kaustischer Talkerde.

Kohlensaure Thonerde.

Danson[1]) hat unter Muspratt's Leitung den Niederschlag untersucht, welchen kohlensaures Ammoniumoxyd in einer Lösung von Alaun hervorbringt, und er fand, dass derselbe nach einem dreiwöchentlichen Trocknen im luftleeren Raume ein voluminöses, leichtes, feines und schneeähnliches Pulver war, dessen chemische Zusammensetzung auf das Genaueste mit der Formel $\ddot{A}l^3\ddot{C}^2 + 16\dot{H}$ übereinstimmte. Er würde also wasserhaltige basische kohlensaure Thonerde seyn.

Schmelzfarben.

Wächter[2]) hat im Laufe des Jahrs 1849 seine Vorschriften zur Bereitung von Schmelzfarben weiter mitgetheilt.

Die *gelben* Schmelzfarben zum Porcellanmalen sind Bleiglas, vermischt entweder mit Antimonsäure oder Uranoxyd. Dazu sind dann Vorschriften gegeben zur Hervorbringung von Citronengelb, Hellgelb, zweierlei Dunkelgelb, Urangelb und Uranorange.

Für *grüne* Schmelzfarben auf Porzellan hat Wächter Vorschriften gegeben mit Chromoxyd zu Blaugrün, Dunkelgrün und Schattirgrün.

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXXII, 120.

2) Daselbst, LXIX, 99.

Für *blaue* Schmelzfarben giebt er Vorschriften mit Kobaltoxyd zu Dunkelblau, Hellblau, Schattirblau, Luftblau und Türkischblau.

Für *schwarze* und *graue* Schmelzfarben sind Vorschriften gegeben worden zu Iridiumschwarz, Iridiumgrau, Kobalt-Manganschwarz und Kobalt-Mangangrau.

Für *rothe* und *braune* Schmelzfarben auf Porzellan mit Eisenoxyd gibt er Vorschriften zu Gelbroth, Braunroth, Blauroth, Kastanienbraun, Chamois und Fleischfarben. Ausserdem sind noch Vorschriften zu 8 anderen braunen Farbennuancen gegeben worden.

Nach dem Einbrennen in das Porcellan zeigen sich diese verschiedenen braunen Farben unter einem Mikroscop als dunkelgefärbte Verbindungen dem Bleiglase mechanisch eingemengt und nur bis zu einem unbedeutendem Grade darin aufgelöst.

In einer zweiten Abhandlung hat Wächter [1]) genauere Vorschriften zur Hervorbringung einer avanturinähnlichen Porcellanglasur gegeben.

Bohlen [2]) hat ebenfalls seine Erfahrungen über die Hervorbringung gewisser Schmelzfarben mitgetheilt. Er behandelt dabei die Hervorbringung von Goldpurpur, gewisser Chrom- und Kobalt-Farben, und die Bereitung einiger gelben Farben ohne Uranoxyd.

Salvetat [3]) hat einige der Schmelzfarben analysirt, welche zur Hervorbringung verschiedener rother Farben auf Porcellan angewandt werden. Hauptsächlich hat er die Schmelzfarben untersucht, welche von Pannetier in Paris fabricirt werden, und wel-

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 57.
2) Archiv der Pharm. LVII, 276.
3) Ann. de Ch. et de Phys. XXVII, 333.

che sich durch ihre Schönheit auszeichnen. Nach der zu Sevres gebräuchliche Bezeichnung sind sie: rouge orangé, rouge capucine, rouge sanguin, rouge de chair, rouge laqueux, rouge violatre pale, rouge violatre, rouge violatre foncé, rouge violatre très foncé, gris de fer. Aus seinen Untersuchungen zieht Salvetat den Schluss, dass Eisenoxyd jeden Grad des rothen Farbentons hervorbringen kann, welcher zwischen rouge capucine und rouge violatre liegt, wobei der Farbenton nur von dem Grade der Hitze, welchen die Farbe unterworfen wird, abhängig ist. Durch einen Zusatz von Zinkoxyd oder Thonerde geht die Farbe in Orange über, und durch Einmengung grösserer oder kleinerer Mengen von Manganoxyd wird die mehr oder weniger sich ins Violette ziehende Farbe erhalten.

Kaliumeisencyanid mit Natriumeisencyanid.

Laurent[1]) gibt an, dass wenn man eine Lösung, welche sowohl Kaliumeisencyanid als auch Natriumeisencyanid enthält, der freiwilligen Verdunstung überlässt, daraus schöne granatrothe kubische Krystalle anschiessen, welche beim Erhitzen decrepitiren, welche aber kein Wasser enthalten, und welche ein Doppelsalz von den beiden angeführten Salzen sind $= (3\,KCy + FeCy^3) + (3\,NaCy + FeCy^3)$. Einmal bekam Laurent dieses Salz in grossen, dunkelbraunen sechsseitigen Prismen, die aber bei der Umkrystallisirung nur kubische Krystalle geben. Das prismatische Salz verliert bei $+ 100^0$ kein Wasser, aber es ist das vorhergehende Salz mit 12 Atomen Krystallwasser. Das letztere Salz ist nach Laurent's Formel und Atomgewichten $= C^2N^2\,fe\,K_{\frac{1}{2}}\,Na_{\frac{1}{2}} + Aq.$ worin fe $\frac{2}{3}$ des Atomgewichts von Fe ausdrückt.

---

1) Revue scientif. XXXIV, 324.

Berlinerblau im Sonnenlichte.

Chevreul [1]) hat seine schon vor mehreren Jahren angefangenen Untersuchungen über die Einwirkung des Lichts auf Farbestoffe im luftleeren Raume zu einer weiteren Erforschung wieder aufgenommen, indem er jetzt einige der Resultate mittheilt, welche das Berlinerblau betreffen, und welche sind: das Berlinerblau verliert im luftleeren Raume unter dem Einfluss des Sonnenlichts seine blaue Farbe, indem es Cyan oder Cyanwasserstoff abgibt, und nimmt darauf unter dem Einfluss von vollkommen trocknem Sauerstoffgas sogleich seine blaue Farbe wieder an, wobei sich aber eine so grosse Quantität Eisenoxyd bildet, dass sie der aus dem Berlinerblau ausgetretenen Quantität Cyan entspricht. Dagegen ist es ihm unerklärlich, wie mit Berlinerblau gefärbte Seide durch Verlust von Cyan entfärbt werden, und unter dem Einflusse von Sauerstoffgas die blaue Farbe wieder annehmen kann, ohne dass selbst nach einer 5 Mal wiederholten Entfärbung und Wiederfärbung die Farbe der Seide verändert worden zu seyn scheint, und ohne dass man dann mit Chlorwasserstoffsäure eine bemerkbare Quantität Eisenoxyd ausziehen kann.

Basisches Cyanblei.

Im vorigen Jahresberichte, S. 157, ist angeführt worden, dass der Niederschlag, welchen Cyanwasserstoffsäure unter Zusatz von Ammoniak in basischem essigsaurem Bleioxyd hervorbringt, nach Kuglers Angabe aus $\text{PbCy} + \dot{\text{Pb}} + \dot{\text{H}}$ zusammengesetzt sey. Erlenmeier [2]) hat nun die Unzuverlässigkeit dieser Angabe dargelegt und gezeigt, dass die gefundenen und berechneten Zahlen auf keine Weise mit einander übereinstimmen. Erlenmeier hat denselben

1) Compt. rend. XXIX, 294.
2) Journ. für pract. Chem. XLVIII, 356.

Niederschlag untersucht, wie er erhalten wird, sowohl nach der von **Kugler** angegebenen Methode, als auch wenn man Kali anstatt des Ammoniaks, oder wenn man Alkohol zur Fällung anwendet, und er schreibt vor, dass der Niederschlag mit luftfreiem Wasser gewaschen werden müsse, weil er sonst leicht eine Veränderung erleide, und dass man ihn rasch im luftleeren Raume über Schwefelsäure trocknen müsse, wobei er jedoch auch immer den Geruch nach Cyanwasserstoff verbreite. Das auf diese Weise bereitete basische Cyanblei zeigte sich dann nach der Formel $PbCy + 2\dot{P}b$ zusammengesetzt.

Salpetrigsaures Bleioxyd.

Bromeis [1]) hat in **Bunsen's** Laboratorium einige der Salze untersucht, welche durch Einwirkung von salpetersaurem Bleioxyd auf metallisches Blei gebildet werden, wobei er die zuletzt von **Peligot** [2]) entdeckten Verhältnisse bestätigt und einige neue Verhältnisse beobachtet hat. Die Bereitung dieser Bleisalze geschah auf die Weise, dass er eine Lösung von salpetersaurem Bleioxyd meistens in der Siedhitze und in ungleichen Quantitäten und ungleich langer Zeit auf einen Ueberschuss von Bleidrehspänen in einem Glaskolben einwirken liess. Im Anfange der Operation entwickelte sich schon bei + 80° Stickoxydgas, aber nachher bemerkte man nur noch kaum eine Entwickelung von diesem Gas. Die Flüssigkeit färbte sich anfangs gelb, dann nahm die Intensität dieser gelben Farbe allmälig ab, aber ohne dass sie jemals farblos geworden wäre. Dadurch, dass dabei so leicht Kohlensäure aus der Luft aufgenommen wird und die Bildung von kohlensaurem Bleioxyd

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXXII, 38.
2) Jahresb. XXI, 133.

eine Folge davon ist, dass ferner Kieselsäure, welche von angegriffenem Glas herrührt, sich einmischt, und dass mehrere basische Salze gebildet werden, die jedoch einem Theil nach mechanisch aus der erkalteten Flüssigkeit getrennt werden können, wird es schwierig, die gebildeten Salze in einem Zustande von völliger Reinheit zu erhalten, ausgenommen das Salz, welches zuerst aufgeführt werden soll und welches in seinem Krystallwasser schmilzt. Die übrigen Salze behalten beim Erhitzen ihre Form bei. Die Lösung derselben in lufthaltigem Wasser ist immer trübe. Die Löslichkeit dieser Salze nimmt in demselben Verhältnisse ab, als die Quantität der Base darin grösser ist. Sie lösen sich schwierig in kaltem aber leichter in siedendem Wasser auf, dagegen sehr leicht in Essigsäure und die Lösung darin bildet eine gelbe, schwere ölartige Flüssigkeit, die in der Wärme zu einer klebenden Masse eintrocknet. Die Salze werden durch Alkohol und Aether aus ihrer Lösung in Wasser in Gestalt eines gelbweissen Pulvers niedergeschlagen. Ihre Lösungen in Wasser geben mit salpetersaurem Kupferoxyd einen hell blaugrünen und mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen gelben Niederschlag, welcher letztere bald schmutzig grün und darauf schwarzbraun wird. Mit Ausnahme von $\dot{P}b^{4}\ddot{N} + \dot{H}$ fangen sie sämmtlich an, sich bei + 85° zu zersetzen. Sie krystallisiren alle in dem rhombischen oder 1 und 1 achsigen Systeme. Bei der Analyse aller dieser Salze hat Bromeis die Quantitäten sowohl von Bleioxyd und Stickstoff als auch von Wasser direct bestimmt.

Durch Kochen gleicher Atomgewichte von salpetersaurem Bleioxyd und metallischem Blei bekommt

man ein Salz, welches in strohgelben, glänzenden Blättern anschiesst, in Gestalt von rectangulären Prismen mit rhombischen Pyramiden, welche nach der Formel $\dot{Pb}^2\overline{N} + \dot{Pb}^2\ddot{\overline{N}} + 2\dot{\overline{H}}$ zusammengesetzt sind. Es löst sich in 85 Theilen Wasser und schmilzt beim Erhitzen in seinem Krystallwasser. Das allmälig ausgetrocknete und wasserfreie Salz wird nicht zersetzt, wenn man es langsam in siedendes Wasser bringt. Bei der Bereitung dieses Salzes ist es nicht erforderlich, die Flüssigkeit zu kochen; es reicht hin, wenn man sie nur in einer der Siedhitze nahen Temperatur behandelt, weil sich sonst das nun gleich folgende Salz bildet.

Setzt man das Kochen des salpetersauren Bleioxyds mit einem grossen Ueberschuss an Blei mehrere Tage lang fort, so setzt sich aus der dann erkaltenden Flüssigkeit ein grünes Salz ab, welches nachher angeführt werden soll, und darauf ein anderes Salz in gut ausgebildeten glanzlosen, hell ziegelrothen, rhombischen Krystallen ab, deren Zusammensetzung mit der Formel $\dot{Pb}^2\overline{N} + 3\dot{Pb}^4\ddot{\overline{N}} + 6\dot{\overline{H}}$ ausgedrückt wird. — Ein oranngerothes Salz, welches zuweilen unter denselben Umständen gebildet wird, ist bereits schon von Peligot bemerkt worden, und Bromeis hat die Analyse dieses Chemikers bestätigt, indem er es ebenfalls so zusammengesetzt fand, dass es mit der Formel $\dot{Pb}^3\overline{N} + \dot{Pb}^4\ddot{\overline{N}} + 3\dot{\overline{H}}$ ausgedrückt werden kann. Als Bromeis die Bereitung dieses orangerothen Salzes versuchte, bekam er es jedoch nicht immer, sondern anstatt dessen ein anderes, welches zwar auch eine orangerothe Farbe hatte, aber glänzender war, und dessen Zusammensetzung nur wenig davon

abwich und am besten mit der Formel $3\dot{Pb}^2\dddot{N} + \dot{Pb}^5\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + 6\dot{H}$ übereinstimmte.

Die Formeln für alle die bis jetzt angeführten Salze sind von Bromeis auf andere Weise aufgestellt worden, als wie ich sie hier angebe, weil er annimmt, dass Untersalpetersäure $= \ddddot{N}$ ausser salpetriger Säure darin enthalten sey, während ich sie auf die Weise aufgestellt habe, dass sie als Verbindungen der Salze von salpetriger Säure und Salpetersäure betrachtet werden können. Ist diese meine Erklärungsweise die richtige, so folgt daraus, dass zwischen den Bleioxydsalzen von Salpetersäure und von salpetriger Säure mehrere Verbindungen nach ungleichen Atomverhältnissen existiren können, wobei jedoch die Sättigungsgrade sich auf verschiedenen Stadien befinden.

Kocht man eine Lösung des zuerst erwähnten Salzes $= \dot{Pb}^2\dddot{N} + \dot{Pb}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + 2\dot{H}$ eine kürzere Zeitlang mit metallischem Blei, so setzt sich beim Erkalten aussen an dem angewandten Salze ein Salz in langen Nadeln ab, welche rechtwincklige Prismen mit rhombischen Pyramiden sind. Zuweilen entstehen dabei auch Zwillingskrystalle, und es tritt dabei ferner auch das orangerothe Salz auf, von dem es jedoch nur mechanisch getrennt werden kann, da sie beide eine gleiche Löslichkeit in Wasser haben. Das hier in Rede stehende neue Salz entspricht der Formel $\dot{Pb}^2\dddot{N} + \dot{H}$.

Wird die Lösung des orangerothen Salzes einige Stunden lang mit Blei gekocht, so setzen sich an den Wänden des Gefässes isolirte kleine Krystallnadeln ab, die sich zu Halbkugeln concentrisch zusammen gruppiren. Das so gebildete Salz, welches immer dieselbe Zusammensetzung hat, zeigt jedoch ei-

nen ungleichen Farbenschimmer, indem es zuweilen schön feuerroth, zuweilen grün und glänzend ist, und ausserdem häufig dazwischem fallende Uebergänge zeigt.

Durch Kochen einer sehr verdünnten Lösung von salpetersaurem Bleioxyd mit metallischem Blei haben sowohl Berzelius, als auch Chevreul und Peligot ein Salz erhalten, welches alle diese Chemiker als roth beschrieben haben, wiewohl als entweder ziegelroth, rosenroth oder fleischroth. Dieses Salz ist auch von Bromeis dargestellt worden, welcher es dann bei der Analyse nach der Formel $\dot{P}b^4\ddot{\ddot{N}} + \dot{H}$ zusammengesetzt fand. Es verliert das Wasseratom erst in einer Temperatur, welche weit über $+ 150^0$ liegt.

Gerhardt [1]) hat jetzt die genaueren Einzelheiten sowohl in Betreff der Bereitung als auch der Analyse des Doppelsalzes von salpetersaurem Bleioxyd und ᵃphosphorsaurem Bleioxyd mitgetheilt, welches im vorigen Jahresberichte, S. 160, angeführt worden ist.

Borsaures Bleioxyd. Herapath [2]) hat die Verbindungen des Bleioxyds mit Borsäure untersucht.

Neutrales borsaures Bleioxyd, nach dem Trocknen bei $+ 100^0 = \dot{P}b\ddot{\ddot{B}} + \dot{H}$, wird erhalten, wenn man basisches essigsaures Bleioxyd unvollständig mit zweifach-borsaurem Natron ausfällt, oder wenn man ein von den folgenden sauren borsauren Bleioxydsalzen einige Stunden lang mit kaustischem Ammoniak digerirt. Es ist ein schweres unkrystallinisches Pulver, unlöslich in Alkohol und höchst schwer löslich in Wasser, aber dagegen leicht löslich in kalter Salpe-

1) Revue scientif. XXXIV, 234.
2) Phil. Magaz. XXXIV, 375.

tersäure und siedender Essigsäure, und es wird aus den Lösungen in diesen Säuren durch kaustisches Ammoniak unverändert wieder niedergeschlagen. Durch Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure, so wie durch siedende Kali- und Natronlauge wird es leicht zersetzt. Bei + 113° bis + 130° fängt es an Wasser zu verlieren und bei + 230° bis + 260° ist es völlig wasserfrei. Vor dem Löthrohre breitet es sich aus und schmilzt in der Rothglühhitze zu einem durchsichtigen farblosen Glas von 5,5984 specif. Gewicht.

Anderthalb borsaures Bleioxyd, nach dem Trocknen bei + 100° = $\dot{P}b^2\ddot{B}^3 + 4\dot{H}$, schlägt sich nieder, wenn man zweifach-borsaures Natron in einem grösseren Ueberschuss zu einer Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd setzt. Dieses Salz verliert die Hälfte seines Wassers zwischen + 180° und + 200°. Es schmilzt vor dem Löthrohre zu einem Glas, dessen specif. Gewicht etwas geringer ist als von dem des vorhergehenden Salzes, und die Härte desselben ist fast dieselbe wie die des Flintglases.

Zweifach-borsaures Bleioxyd, nach dem Trocknen bei + 100° = $\dot{P}b\ddot{B}^2 + 4\dot{H}$, wird als ein amorphes Pulver erhalten, wenn man ein der vorhergehenden Salze mit einer concentrirten Lösung von Borsäure behandelt. Zwischen + 200° und + 230° verliert es 1 Atom Wasser. In der Rothglühhitze schmilzt es zu einer glasigen Masse, welche jedoch fast nicht frei von Blasen erhalten werden kann, und das dabei erhaltene Glas ist härter als Flintglas.

Salpetersaures Bleioxyd mit borsaurem Bleioxyd. Ein solches Doppelsalz scheint gebildet zu werden, wenn ein der vorhergehenden Salze in mittelstarker

Salpetersäure aufgelöst wird, und wenn man die Lösung dann verdunstet, bis sich eine Haut darauf bildet, worauf sich dann beim Erkalten unregelmässige Krystalle an den Wänden des Gefässes ansetzen. Diese Krystalle werden bei + 120° undurchsichtig, sie decrepitiren und geben Wasser und eine Spur Salpetersäure ab. In der Glühhitze geben sie viele salpetrige Säure ab und schmelzen zu einem farblosen Glas. Zufolge der Analyse, welche jedoch wenig übereinstimmende Zahlen gegeben hat, glaubt Herapath, dass es nach der Formel $\dot{Pb}\dddot{B} + \dot{Pb}\ddot{\bar{N}} + \dot{\bar{H}}$ zusammengesetzt ist.

Chlorblei mit borsaurem Bleioxyd, nach dem Trocknen über Schwefelsäure = $PbCl + \dot{Pb}\dddot{B} + \dot{\bar{H}}$, schlägt sich nieder, wenn man eine warme Lösung von zweifach-borsaurem Natron mit einer concentrirten und siedenden Lösung von Chlorblei vermischt. Nach dem Waschen mit warmem Wasser zeigte sich das Salz unter einem Mikroscope aus kleinen unregelmässigen, nadelförmigen, perlmutterglänzenden Krystallen bestehend. Es verändert sich nicht durch kaltes aber allmälig durch siedendes Wasser, wird von Salpetersäure aufgelöst und zersetzt, und es verliert bei + 150° bis 180° sein Wasser. Es schmilzt beim Erhitzen zu einer farblosen, etwas gelblichen Perle, die beim Erkalten farblos und etwas opalisirend wird. Auf Kohle oder in einem offenen Tiegel erhitzt, entwickelt das Salz weisse Dämpfe, während die geschmolzene Masse immer dunkler wird, und beim Erkalten erstarrt sie dann zu einer undurchsichtigen strohgelben Masse, die von einer Menge von nadelförmigen und um einen Punkt gelagerten Krystallen ausgemacht wird.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak.

Mellaerts[1]) bereitet schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak dadurch, dass er Ammoniakgas in ein Gefäss leitet, welches Krystalle von schwefelsaurem Kupferoxyd enthält. Dieses Salz $= \dot{C}u\dddot{S} + 5\dot{H}$ giebt dabei 4 Atome seines Wassers ab, während 2 Atome NH^3 aufgenommen werden, wodurch die Verbindung $= \dot{C}u\dddot{S} + 2NH^3 + \dot{H}$ gebildet wird.

Chromsaures Kupferoxyd-Kali.

Uebergiesst man frisch gefälltes Kupferoxydhydrat mit einer Lösung von zweifach-chromsaurem Kali, oder setzt man eine Lösung von diesem letzteren Salze allmälig im Ueberschuss zu einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, und dann allmälig kaustisches Kali, so bildet sich nach **Knop**[2]) ein Doppelsalz, welches nach dem Trocknen über Schwefelsäure von chromsaurem Kupferoxyd-Kali mit Wasser ausgemacht wird $= \dot{K}\ddot{C}r + \dot{C}u^5\ddot{C}r^2 + 3\dot{H}$ oder vielleicht richtiger $= \dot{K}\ddot{C}r + 2\dot{C}u\ddot{C}r + Cu\dot{H} + 2\dot{H}$. Dieses Salz ist ein hellbraunes, schimmerndes Pulver, welches aus mikroscopischen, durchsichtigen, sechsseitigen Tafeln besteht, welche von ätzendem und kohlensaurem Ammoniak mit grüner Farbe aufgelöst werden, und aus einer solchen in der Wärme gesättigten Lösung schiesst beim Erkalten ein glänzendes, grünes, prismatisches Salz an, welches dasselbe zu seyn scheint, wie **Malaguti's** chromsaures Kupferoxyd-Ammoniak.

Basisches Quecksilberchlorid.

Roucher[3]) hat einige Versuche über die Verbindungen des Quecksilberoxyds mit Chlorquecksilber angestellt, wobei er die Verhältnisse der verschiedenen Quecksilberoxyd-Modificationen, der *rothen* und

1) Journ. de Pharm. d'Anvers 1848 p. 217.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 52.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XXVII, 353.

gelben, unter verschiedenen Umständen in Betracht gezogen hat. Behandelt man 1 Theil rothes Quecksilberoxyd mit 25 Theilen der Lösung von Quecksilberchlorid, so färbt sich das erstere bald braun und nach 24 Stunden hat es sich in schwarze Blätter verwandelt, welche $HgCl + 2\dot{H}g$ sind. Ist dagegen das rothe Oxyd im Ueberschuss vorhanden, behandelt man z. B. ein Theil des Oxyds mit 2 bis 3 Theilen von der Lösung, so bekommt man durch wiederholtes Schütteln mit neuen Portionen von der Lösung eine blassgelbe Verbindung, welche $= HgCl + 6\dot{H}g + \dot{H}$ ist, und welche beim Trocknen im luftleeren Raume über Schwefelsäure nicht das Wasseratom verliert, was aber bei $+ 120^{0}$ bis 130^{0} daraus weggeht. Unter einem Mikroscope zeigt sie sich aus langen, schmalen, rhombischen Blättern bestehend. Wendet man aber das Oxyd nicht in einem grösseren Ueberschuss an, oder steigt die Temperatur über $+ 18^{0}$ bis 20^{0}, so bekommt man häufigst Gemenge von dunkelbraunen und hellbraunen Producten, zusammen mit dunklen Nadeln oder Blättern, welche alle von Gemengen ausgemacht werden. Wendet man jedoch z. B. 19 Grammen rothes Oxyd gegen 30 — 40 Cubic Centimeter von der Chloridlösung an, und wird das Schütteln mit neuer Lösung wiederholt, so erhält man ein hellbraunes Product, welches sich unter einem Mikroscope als rein zeigt, und welches die vorhergehende Verbindung ist, aber ohne Wasser, oder $= HgCl + 6\dot{H}g$. Wendet man ferner 60 bis 80 Cubic Centimeter von der Chloridlösung auf 10 Grammen rothes Oxyd an, so bekommt man eine dunkelbraune krystallinische Verbindung, deren Zusammensetzung der Formel $HgCl + 4\dot{H}g$

entspricht. Einmal bekam Roucher eine Verbindung, welche dem Musivgold ähnlich aussah, die aber nicht noch einmal dargestellt werden konnte. Die zuletzt erwähnte Verbindung = $HgCl + 4\dot{H}g$, welche auch durch Zusammenreiben von 25—30 Grammen Oxyd mit 15—20 Cubic Centimeter von der Chloridlösung dargestellt werden kann, wenn man dabei die letztere erneuert, wird durch siedendes Wasser zersetzt, wobei sie rothes Oxyd ungelöst zurücklässt, und aus der Lösung, welche basisches Quecksilberchlorid aufgelöst enthält, setzt sich dann beim Erkalten wiederum $HgCl + 4\dot{H}g$ in braunen Blättern ab. — Roucher erwähnt auch einer Verbindung von $HgCl + 5\dot{H}g$ als einer fünften Vereinigungsstufe, die sich bilden soll, wenn man eine Chloridlösung längere Zeit auf einen Ueberschuss von rothem Oxyd in der Kälte einwirken lässt.

Kocht man das *gelbe* Quecksilberoxyd mit einer Lösung von Quecksilberchlorid, so verwandelt sich das erstere in schwarzes krystallinisches $HgCl + 2\dot{H}g$, aber zugleich auch in eine unbedeutende Menge von einer schwarzgelben, nicht genauer untersuchten Verbindung. Setzt man das Kochen längere Zeit fort, so entsteht ausser den schwarzen Product eine andere schön gelbe Verbindung, deren Zusammensetzung der Formel $HgCl + 3\dot{H}g$ entspricht. Behandelt man dagegen das gelbe Oxyd kalt mit der Chloridlösung, so bekommt man zuletzt eine Verbindung, für welche Roucher die Formel $HgCl + 6\dot{H}g$ aufstellt, und setzt man diese Behandlung mehrere Wochen lang fort, so erhält man eine noch Chlor-reichere Verbindung, für welche jedoch Roucher keine Zusammensetzungsformel vorgeschlagen hat.

Durch Kochen des *rothen* Quecksilberoxyds mit einer Lösung von Quecksilberchlorid in *Alkohol* verändert sich das erstere höchst langsam in das schwarze krystallinische $HgCl + 2\dot{Hg}$, und ausserdem scheint dabei eine bedeutende Portion von der hell gelben krystallinischen Verbindung $= 2HgCl + \dot{Hg}$ gebildet zu werden. In der Kälte und unter Einwirkung von überschüssigem Chlorid wird, wiewohl langsam $HgCl + 2\dot{Hg}$ und ausserdem ein wenig von dem gelben $HgCl + 3\dot{Hg}$ gebildet.

Geschieht die Behandlung mit einer Lösung von Quecksilberchlorid in Alkohol mit dem *gelben* Quecksilberoxyd, so bildet sich in der Wärme ebenfalls $HgCl + 2\dot{Hg}$, zugleich aber auch ein leichtes gelbes Pulver, und in der Kälte wird so viel von dem Chlorid aufgenommen, dass die gebildete Verbindung $= 2HgCl + \dot{Hg}$ ist.

Nach der Beschreibung ist es schwierig zu beurtheilen, wie es sich in der That mit allen den hier aufgeführten Oxychloriden verhält, weshalb man, ohne die Existenz derselben leugnen zu wollen, um so viel mehr wünschen muss, dass die hierher gehörigen Verbindungen einer genaueren Prüfung unterworfen werden.

Jodquecksilber. Dublanc [1]) bereitet Quecksilberjodid auf die Weise, dass er 100 Grammen Quecksilber mit 1 Kilogramm Alkohol übergiesst und dann allmälig 124 Grammen trocknes und zerriebenes Jod zusetzt, und zwar in Portionen von 10 Grammen, worauf man dann jedes Mal so lange umschüttelt, bis der Alkohol farblos geworden ist, was jedes Mal stattfindet, bis die letzten

---

1) Journ. de Pharm. XV, 164.

4 Grammen Jod hinzukommen. Der also am Ende gefärbte Alkohol wird abgegossen, und das gebildete Product, das Quecksilberjodid, mit ein wenig Alkohol abgewaschen. — Will man dann aus diesem Jodid ein Jodür bereiten, so reibt man davon 224 Theile mit 100 Theilen Quecksilber in einem Mörser zusammen, wobei sich dann während des Reibens das Jodür allmälig bildet, welches man zuletzt durch Waschen mit Alkohol von Jodid befreit.

Salpetersaures Quecksilberoxydul.

Die Verbindungen der Salpetersäure mit Quecksilberoxydul sind sowohl von Gerhardt[1]) als auch von Marignac[2]) zum Gegenstande von Untersuchungen gemacht worden. Wird das Quecksilber warm in einer Salpetersäure aufgelöst, welche mit der 2 bis 3fachen Volumenmenge Wasser verdünnt worden ist, so schiessen daraus beim Erkalten rhomboidale Tafeln an, welche dem monoklinometrischen Systeme angehören. Diese Krystalle, welche ein wasserhaltiges neutrales salpetersaures Quecksilberoxydul sind $= \dot{H}g\ddot{\ddot{N}} + 2\dot{H}$, verlieren beim Trocknen über Schwefelsäure im luftleeren Raume das Krystallwasser. — Zuweilen setzen sich aus der sauren Lösung beim Erkalten gerade rhombische Prismen ab, welche, wenn man sie längere Zeit in der sauren Flüssigkeit liegen lässt, zuletzt, wie Gerhardt gefunden hat, in das neutrale Salz übergehen. Dieses Salz ist von Gerhardt und von Marignac analysirt worden, aber mit ungleichen Resultaten, und in Folge dessen ist es auch von beiden Chemikern mit verschiedenen Formeln repräsentirt worden. Nach den Untersuchungen beider Chemiker ist es ein ba-

1) Revue scientif. XXXIV, 225.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XXVII, 315.

sisches Salz, aber Marignac stellt dafür die Formel $3\dot{Hg}\ddot{\ddot{N}} + \dot{Hg}\dot{H}$ auf, indem er darin 82,48 Proc. Quecksilberoxydul, 4,49, 4,27 und 4,41 Proc. Stickstoff und 1,33 1,26 und 1,07 Procent Wasser fand (die Rechnung gibt 82,95 Proc. Quecksilberoxydul, 4,10 Proc. Stickstoff und 0,9 Procent Wasser während Gerhardt dafür die Formel $2\dot{Hg}\ddot{\ddot{N}} + \dot{Hg}\dot{H}$ gibt, indem er darin 79,0 — 79,2 Proc. Quecksilber = 82,2 und 82,5 Proc. Quecksilberoxydul und 1,9 Pr. Wasser fand (die Rechnung verlangt 80,9 Proc. Quecksilber = 84,2 Proc. Quecksilberoxydul und 1,3 Pr. Wasser). Man sieht also, dass Gerhardts Analyse besser mit Marignac's Formel übereinstimmt, als mit seiner eigenen. — Ein anderes basisches Salz wird nach Marignac erhalten, wenn man eine Lösung oder die Mutterlauge von den vorhergehenden Salzen mehrere Stunden lang mit überschüssigem Quecksilber kocht, worauf es sich aus der Flüssigkeit beim Erkalten in sehr glänzenden, farblosen prismatischen Krystallen absetzt, welche dem triklinometrischen System angehören, und deren Zusammensetzung der Formel $3\dot{Hg}\ddot{\ddot{N}} + 2\dot{Hg}\dot{H}$, indem er darin 85,15 Procent Quecksilberoxydul, 3,48 Procent Stickstoff und 1,74 Procent Wasser fand, während die Rechnung 85,24 Proc. Quecksilberoxydul, 3,44 Pr. Stickstoff und 1,48 Procent Wasser verlangt. Dieses Salz verliert im luftleeren Raume kein Wasser. Gerhardt bereitet dieses Salz auf die Weise, dass er ein der vorhergehenden Salze mit kaltem Wasser behandelt, wobei es sich als ein weisses etwas gelbliches Pulver abscheidet, und er bemerkt, dass man es deutlich krystallisirt bekomme, wenn man die Lösung des neutralen zum Kochen erhitzt, worauf es

nach dem Erkalten daraus anschiesst, oder es ist dann gelb gefärbt. Gerhardt stellt dafür die Formel $\dot{Hg}^2\dddot{N} + 2\dot{H}$ auf, indem er darin 81,9—82,0 Pr. Quecksilber = 85,2—85,3 Pr. Quecksilberoxydul, und 2,0—2,2 Proc. Wasser fand, während die Rechnung 83,5 Quecksilber = 86,85 Quecksilberoxydul und 1,9 Wasser fordert. Auch hier stimmt Gerhardt's Analyse besser mit Marignac's Formel überein.

Ein nach der Formel $\dot{Hg}\dddot{N} + \dot{Hg}\dot{H}$ zusammengeseztes Salz hat Marignac, wiewohl nicht im krystallisirten Zustande, sondern nur als schwefelgelbes Pulver dargestellt, und er gibt an, dass es sich abscheidet, wenn man auf ein Mal viel Wasser zu einer concentrirten Lösung des neutralen Salzes setzt. Er fand darin 86,76 Proc. Quecksilberoxydul, 3,03 Procent Stickstoff und 2,06 Proc. Wasser, während die Rechnung 86,85 Proc. $\dot{Hg}$, 2,92 Proc. N und 1,88 Proc. $\dot{H}$ verlangt. Durch kaltes Wasser wird dieses Salz fast nicht verändert, aber durch ein anhaltendes fortgesetztes Waschen damit färbt es sich doch allmälig grau, in Folge der Abscheidung von metallischem Quecksilber. Gerhardt berührt zuletzt das gelbe Salz, welches sich bildet, wenn man das neutrale Quecksilberoxydulsalz in einer etwas zu hohen Temperatur eintrocknet, welches Broocks als basisches salpetersaures Quecksilberoxydoxydul und Lefort als salpetrigsaures Quecksilberoxydul betrachtet haben, und welches nun nach Gerhardt salpetersaures Quecksilberoxydoxydul ist. Gerhardt hat ferner Baudrimont's Angabe mit Versuchen geprüft, nach welcher sich salpetrige Säure mit Quecksilber so vereinigen soll, dass daraus ein salpetrigsaures Salz hervorgeht, aber er fand, dass das me-

tallische Quecksilber in der Kälte davon nicht angegriffen wird.

Gerhardt hat auch die Fällungen geprüft, welche beim Vermischen von ^{a}phosphorsaurem (^{c}phosphorsauren) Natron unter ungleichen Umständen mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd gebildet werden. Tropft man das Natronsalz in die Lösung des Oxydulsalzes, aber so, dass dieses Oxydulsalz im Ueberschuss bleibt, so erhält man einen krystallinischen, weissen oder schwach gelblichen Niederschlag, der sich unter einem Mikroscope aus prismatischen Tafeln bestehend zeigt, welcher durch Wasser nicht zersetzt wird und welcher nach der Formel $\dot{H}g\dddot{N} + \dot{H}g^3\dddot{P} + 2\dot{H}$ zusammengesetzt gefunden wurde. Setzt man dagegen das salpetersaure Quecksilberoxydulsalz zu einem Ueberschuss von ^{a}phosphorsaurem Natron, so ist der Niederschlag nicht krystallinisch, und er ist dann nach dem Trocknen bei + 140° der Formel $\dot{H}g^3\dddot{P}$ entsprechend zusammengesetzt. In gleicher Weise bildet sich $\dot{H}g^3\dddot{P}$, wenn man salpetersaures Quecksilberoxyd zu einem Ueberschuss von ^{a}phosporsaurem Natron setzt, während bei einem umgekehrten Verfahren ein Doppelsalz von salpetersaurem und ^{a}phosphorsaurem Quecksilberoxyd gebildet zu werden scheint.

Amide des Quecksilbers.

Schötter [1]) hat einige neue Ansichten vorgelegt, wie man die Quecksilber-Verbindungen betrachten soll, in welchem man Amid als Bestandtheil annimmt, und er stellt in Folge dessen für die dahin gehörenden Verbindungen eine neue Nomenklatur auf. Nach seiner Ansicht sollen nämlich alle diese Queck-

1) Wiener Acad. Berichte. 1849, Jan. S. 4.

silber-Verbindungen in zwei Reihen aufgestellt werden können, in welchen die einzelnen Glieder theils als Multipla von Quecksilberoxydul oder Quecksilberchlorür und theils als Multipla von Quecksilberoxyd oder Quecksilberchlorid anzusehen seyn würden, worin aber eine gewisse Anzahl von Sauerstoff-Atomen oder Chlor-Äquivalenten auf eine solche Weise durch Amid ersetzt sind, dass die Summe der Äquivalente von dem Oxyd, dem Sauerstoff u. s. w. mit der Anzahl von Äquivalenten des Quecksilbers gleich gross seyn würde.

Platincyanür-Verbindungen.

In einer Abhandlung über die einfachen Platincyanür-Verbindungen gibt Quadrat [1]) an, dass die Salze, welche früher von ihm [2]) als nach der allgemeinen Formel $+r^6Pt^5Cy^{11}$ zusammengesetzt bezeichnet worden wären, wirklich existiren, und dass seine Vermuthung, nach welcher der damals von ihm gefundene höhere Gehalt an der elektropositiven Cyanverbindung durch Einmischung einer Rhodanverbindung [3]) veranlasst worden seyn könne, bei einer genaueren Untersuchung nicht begründet gefunden worden sey.

Das Salz $K^6Pt^5Cy^{11}$ schiesst leicht aus einer Mutterlauge an, welche einen Ueberschuss von Cyankalium enthält, und wird durch wiederholte Umkrystallisirungen rein erhalten. Kocht man aber die Lösung davon, so erhält man ein Salz, welche für jede Umkrystallisirung reicher an Platin ist und sich also darin immer mehr der Formel $PtCy + KCy$ nähert. Qua-

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 300. (Wiener Acad. Berichte 1849, Jun. S. 10.

2) Jahresb. XXVII, 147.

3) Jahresbericht XXIX, 96.

drat hegt ausserdem die Ansicht, dass nicht bloss Salze existiren, welche nach den beiden allgemeinen Formeln $r^6Pt^5Cy^{11}$ und $rPtCy^2$ zusammengesetzt sind, sondern dass es auch nach anderen Verhältnissen zusammengesetzte Platindoppelcyanüre gibt.

Ausser dem schon früher bekannten *Kaliumsalze*, dessen Zusammensetzung nach dem Trocknen bei + 280° der Formel KCy + PtCy entspricht, hat er auch noch mehrere andere Doppelcyanüre dargestellt und analysirt.

Das *Natriumsalz* wird erhalten, wenn man das Kupfersalz mit kohlensaurem Natron zersetzt und die filtrirte Flüssigkeit verdunstet, wobei es in grossen, farblosen, durchsichtigen Krystallen anschiesst, welche den hemiprismatischen System angehören. Es löst sich sowohl in Wasser als auch in Alkohol, und die Lösung gibt mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen hochrothen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen bei + 280° der Formel NaCy + PtCy entspricht.

Das *Calciumsalz* wird gebildet, wenn man das Kupfersalz durch Kochen mit kaustischem Kalk zersetzt, aus der abfiltrirten Flüssigkeit den überschüssigen Kalk durch eingeleitete Kohlensäure abscheidet und die wieder filtrirte Lösung verdunstet, wobei es dann beim Erkalten in dünnen, hemiprismatischen Nadeln anschiesst. Dieses Salz zeigt denselben Trichroismus, wie das Barytsalz, nämlich von Citronengelb und Zeisiggrün im durchfallenden Lichte und von diamantglänzendem Blau im auffallenden Lichte. Die in Wasser löslichen Krystalle werden zuerst rothbraun und darauf bei + 100° blau, aber bei + 180° gelb. Bei 180° verliert das Salz 20,38 Proc. Wasser und dann ist es CaCy + PtCy. Versetzt man eine

Lösung dieses Salzes mit überschüssigem Chlorcalcium so schiesst beim Verdunsten ein klares glänzendes Salz in sechsseitigen Prismen an, welche in gewissen Richtungen grüngelb und in anderen hellblau erscheinen, und welche ein Doppelsalz von Chlorcalcium und Calcium-Platincyanür sind.

Das *Bariumsalz* wird auf ähnliche Weise dargestellt wie das Calciumsalz. Es krystallisirt in sechsseitigen Prismen, die dem hemiprismatischen System angehören. Es ist durchsichtig und tief citronengelb, aber veilchenblau auf den Flächen des Prisma's und gelbgrau in der Richtung der Achsen der Krystalle. Bei + 140° werden die Krystalle zuerst orangefarbig mit einem Stich in Braun, darauf wird es grün und zuletzt weiss. Es enthält 15,3 Proc. Wasser und seine Zusammensetzung entspricht nach dem Trocknen bei + 184° der Formel BaCy + PtCy.

Das *Magnesiumsalz*, dessen Zusammensetzung nach dem Trocknen bei + 280° der Formel MgCy + PtCy entspricht, wird auf ähnliche Weise dargestellt, welche schon früher für die Bereitung von $Mg^6Pt^5Cy^{11}$ angegeben worden ist, aber mit der Abänderung, dass man starken Alkohol, anstatt Aether-Alkohol, anwendet. Dabei wurden zuweilen ungleich gefärbte Krystalle erhalten, indem, wenn die Lösung in Alkohol concentrirt war, im Anfange ungefärbte durchsichtige Nadeln anschossen, welche beim Verdunsten des Alkohols zuerst schwefelgelb und dann fleischroth wurden. Bei dem Verdunsten scheidet sich eine geringe Menge von einem braunen Körper ab. Es krystallisirt in derselben Form, wie das Salz $Mg^6Pt^5Cy^{11}$, und es wird beim Erhitzen zuerst schwefelgelb und darauf braun. — Wasserstoff-Platincyanür ist ein scharfes Reagens auf Ammoniak und es wird durch

dieses gelb gefärbt. Leitet man trocknes Ammoniakgas über trocknes Wasserstoff-Platincyanür bei + 100° in der Art, dass das letztere im Ueberschuss vorhanden bleibt, so färbt es sich gelb, aber es wird weiss, wenn darauf ein Ueberschuss von Ammoniak hinzukommt. In der Luft wird die weisse Verbindung unter Verlust von Ammoniak wieder gelb. Zersetzt man Kalium-Platincyanür mit schwefelsaurem Ammoniumoxyd, und setzt man dann Alkohol hinzu, so scheidet sich beim Verdunsten des Alkohols farbloses Ammonium-Platincyanür in prismatischen Krystallen ab, die jedoch in der Luft bald gelb werden.

Das *Kupfersalz*, nach dem Trocknen bei + 120° = CuCy + PtCy, schlägt sich hellgrün gefärbt nieder, wenn man das Kaliumsalz zu einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd setzt. Es löst sich in Ammoniak und aus der Lösung schiessen, wenn das Kupfersalz frisch bereitet worden war, beim freiwilligen Verdunsten grosse lasurblaue Krystalle an, während dagegen kornblaue Nadeln erhalten werden, wenn das Kupfersalz getrocknet zur Lösung angewandt wurde. Die ersteren Krystalle enthalten mehr Ammoniak, als die letzteren Nadeln.

Zuletzt führt Quadrat an, dass er ein neues Salz durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von KCy + PtCy bekommen habe, und er vermuthet, dass es Kalium-Platincyanid sey.

Oxalsaures Chromoxyd-Kali. Haidinger[1]) hat eine Abhandlung über den Pleochronismus des oxalsauren Chromoxyd-Kali's mitgetheilt.

Chlorantimon. Larocque[2]) gibt an, dass ein von Arsenik völlig

1) Poggend. Ann. LXXVI, 107.
2) Journ. de Pharm. XV, 161.

freies Chlorantimon bereitet werden könne, wenn man Arsenik-haltiges Schwefelantimon in Salzsäure auflöst, die Lösung destillirend verdunstet, und bei dieser Destillation den Umstand berücksichtigt, dass man das zuerst Uebergehende für sich auffängt, indem darin alles Arsenik enthalten ist, welches sich in der Vorlage als Schwefelarsenik ansammelt, während das Antimonsuperchlorür, $SbCl^5$ welches nachher überdestillirt, und welches völlig frei von Arsenik ist, der in einer besondern Vorlage aufgefangen wird.

Einwirkung von $\dot{N}a\,\ddot{S}$ auf $Sb\,Cl^5$.

Strohl [1]) hat die Bemerkung gemacht, dass wenn man Antimonsuperchlorür mit dithionigsaurem Natron in einem geringen Ueberschuss unter Mitwirkung von Wasser zersetzt, sie in der Kälte langsam auf einander einwirken, aber dagegen sehr rasch beim Kochen, indem sich ein karmoisinrothes, sammetähnliches Pulver absetzt, welches dem Kermes ähnlich aussieht, und welches sich weder in der Luft noch im Sonnenlichte verändert. Es soll auch in seinem Verhalten beim Erhitzen dem Kermes ähnlich seyn, indem es dabei eine dunklere Farbe annimmt und am Ende zu einer schwarzen Masse schmilzt.

Von Chlorwasserstoffsäure wird es unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst, wobei nur ein wenig Schwefel zurückbleibt. Strohl erklärt die Bildung auf folgende Weise:

$$2SbCl^5 + 3\dot{N}a\ddot{S} + 6\dot{H} = SbS^5 + \ddot{S}b + 3\dot{N}a\ddot{S} + 6HCl,$$

und er gibt zur Bereitung desselben folgende Proportionen an: 60 Theile krystallisirtes dithionigsaures Natron, 60 Theile aufgelöstes Antimonsuperchlorür und 500 Theile destillirtes Wasser. Das so bereitete Präparat nennt er Antimon-Zinnober. Ohne

1) Journ. de Pharm. XVI, 11.

die von Strohl angegebene Zusammensetzung weder anerkennen noch bestreiten zu wollen, so scheint doch seine Erklärung der Bildung nicht völlig richtig zu seyn, indem Pettenkofer [1]), welcher das hier angeführte Reactions-Verhalten schon früher bemerkt zu haben angiebt, gefunden hat, dass sich bei der Einwirkung des dithionigsauren Natrons auch Antimonsuperchlorür reichlich schweflige Säure entwickelt. Man kann ferner die Angabe auch noch in so fern in Zweifel ziehen, dass das Präparat dieselbe Zusammensetzung haben soll, wie Kermes, während Pettenkofer angiebt, dass darin eine bedeutende Menge von Chlorantimon enthalten sey.

Chemische Analyse.

Reynoso [2]) hat die Beobachtung gemacht, dass oxalsaurer Kalk die Bildung von oxalsaurem Kupferoxyd veranlasst, wenn ein lösliches Kupfersalz vorhanden ist, und dass sich selbst schon gefällter oxalsaurer Kalk wieder auflöst, auch wenn andere lösliche Salze vorhanden sind, wenn man ihn mit einer hinreichenden Menge von Kupferchlorid behandelt, wiewohl sich oxalsaures Kupferoxyd daraus niederschlägt, wenn man die Lösung längere Zeit ruhig stehen lässt oder kocht. Dagegen löst sich oxalsaures Kupferoxyd nicht auf, wenn man es mit einer Lösung von Kupferchlorid behandelt. Kocht man den oxalsauren Kalk mit einem gelösten Salz von Silberoxyd, Bleioxyd, Kadmiumoxyd, Zinkoxyd, Nickeloxyd, Kobaltoxyd, Strontian oder Baryt, so tritt eine doppelte Zersetzung ein, indem sich ein lösliches Kalksalz bildet, während ein unlösliches Salz der Oxalsäure mit einer der anderen Base entsteht.

1) Pharmac. Centralblatt, 1849, 714.

2) Compt. rend. XXIX, 527.

Wöhler [1]) hat gefunden, dass man bei der Anwendung von Liebig's [2]) Methode zur Scheidung von Nickel und Kobalt auch salpetersaures Quecksilberoxydul anstatt Quecksilberoxyd anwenden kann. Zu diesem Endzweck neutralisirt man die Flüssigkeit, woraus das Nickel mit Quecksilberoxyd ausgefällt worden ist und welche das Kobalt in Gestalt von Kalium-Kobaltcyanid enthält, mit Salpetersäure und setzt nun eine möglichst neutrale Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul hinzu. Dadurch schlägt sich alles Kobalt in Gestalt eines weissen schweren Niederschlags nieder, welcher Quecksilber-Kobaltcyanid ist, und welcher sich leicht abfiltriren und auswaschen lässt. Nach dem Glühen beim Zutritt der Luft lässt er schwarzes Kobaltoxyd zurück. Scheidung von Kobalt und Nickel.

H. Rose [3]) hat Vorschriften zur quantitativen Bestimmung des Antimons mitgetheilt. Nachdem er bemerkt hat, dass das Antimon, sey es als Oxyd oder als Säure in einer Lösung vorhanden, am besten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff ausgefällt werde, und dass das gefällte Schwefelantimon stets auf seinen Gehalt an Antimon bestimmt werden müssen, entweder dadurch, dass man es in Wasserstoffgas reducirt, wobei der Schwefel weggeht und das Antimon zurückbleibt, oder dass man es mit Königswasser behandelt, um den Schwefel in Schwefelsäure zu oxydiren, welche darauf durch Ausfällen als schwefelsaurer Baryt bestimmt wird, fügt er hinzu, dass es nach dem Wägen auch auf die Weise untersucht werden könne, dass man es sogleich mit starker Bestimmung des Antimons.

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 256.
2) Jahresbericht XXIX, 178.
3) Poggend. Ann. LXXVII, 110.

Chlórwasserstoffsäure in der Wärme behandelt, wodurch soviel Schwefelwasserstoff entwickelt wird, als der Formel SbS^5 entspricht, der überschüssige Schwefel aber ungelöst zurückbleibt.

Antimonoxyd. Rose hat ferner angegeben, wie Antimonoxyd auf dieselbe Weise, wie arsenige Säure, quantitativ bestimmt werden kann, nämlich dadurch, dass man eine Lösung von Natrium- oder Ammoniumgoldchlorid hinzusetzt. Dabei muss nur von Anfang an viele Salzsäure im Ueberschuss zugesetzt werden, damit die gebildete und, namentlich nach dem Niederfallen in Salzsäure sehr schwerlösliche Antimonsäure nicht niederfallen und sich dem niederschlagenden metallischen Golde einmischen kann. Es ist jedoch immer am besten, nachher das gefällte Gold mit ein wenig Salpeter und kohlensaurem Natron zu schmelzen und darauf das geschmolzene Goldkorn zu wägen.

Scheidung des Antimons von Zinn. Der im Jahresberichte XXVIII, 178, mitgetheilten Scheidungsmethode des Antimons von Zinn hat Rose noch die Bemerkung hinzugefügt, dass man, indem das antimonsaure Natron in Wasser nicht unlöslich ist, die Lösung mit $\frac{1}{3}$ ihres Volums Alkohol von 0,833 spec. Gewicht vermischen möge, weil es sich dann besser abscheidet, während das zinnsaure Natron aufgelöst bleibt. Der Niederschlag von antimonsaurem Natron wird zuerst etwas mit einem in gleicher Art verdünnten Alkohol und darauf mit einem stärkeren Alkohol, welcher aus 3 Volumtheilen Alkohol von 0,83 und 1 Volum Wasser gemischt ist und dem man ein wenig kohlensaures Natron zugesetzt hat, gewaschen.

Scheidung des Antimons von Zinn und Arsenik. Von Zinn und Arsenik wird das Antimon dadurch getrennt, dass man, nachdem sie alle mit starker Salpetersäure oxydirt worden sind, sie mit 8 Mal so

viel Natronhydrat, als die Oxyde wiegen, in einem Silbertiegel schmilzt, die Masse dann mit Wasser behandelt und Spiritus zusetzt, wie vorhin angegeben worden ist, um das antimonsaure Natron gehörig abzuscheiden. Die Lösung enthält dann alles Arsenik und Zinn in Gestalt von arseniksaurem und zinnsaurem Natron. Sie wird mit Salzsäure versetzt und Schwefelwasserstoff hineingeleitet, wodurch sie als Schwefelmetalle ausgefällt werden. Diese Schwefelmetalle sammelt man auf einem gewogenen Filtrum und behandelt sie im Glühen mit Schwefelwasserstoff, wobei sich dann Schwefelarsenik sublimirt und Schwefelzinn zurückbleibt. Das Schwefelzinn wird nun zu Oxyd geröstet, und das Schwefelarsenik, durch Salzsäure und chlorsaures Kali in Arseniksäure verwandelt, die man dann in Gestalt von arseniksaurer Ammoniak-Talkerde ausfällt, nach deren Gewicht die Quantität von Arsenik berechnet wird, während man die Quantität des Zinns nach dem erhaltenen Zinnoxyd bestimmt. Ueber die Scheidung des Arseniks von Antimon hat Rose an einem andern Orte [1]) eine ausführliche Abhandlung mitgetheilt.

Trennung des Antimonoxyds von Antimonsäure.

Gleichwie das Goldchlorid zur quantitativen Bestimmung der in einer Lösung vorhandenen Quantität von Antimonoxyd angewandt werden kann, so ist es auch anwendbar, um dieses Oxyd von Antimonsäure zu trennen; aber da die Antimonsäure mit dem Antimonoxyd eine in Chlorwasserstoffsäure fast unlösliche Verbindung bildet, welche früher als ein selbstständiger Oxydationsgrad von Antimon $= \overset{....}{\overline{Sb}}$ oder $2\overset{....}{\overline{Sb}} = \overset{...}{\overline{Sb}} + \overset{.....}{\overline{Sb}}$ betrachtet wurde, so ist

1) Poggend. Ann. XXVI, 553.

Rose der Ansicht, dass diese Methode nur selten angewandt werden könne, weshalb er Folgendes darüber angibt:

Da der schwarze Niederschlag von Antimonoxyd-Silberoxyd, welcher erhalten wird, wenn man eine Lösung von Antimonoxyd in Kali mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, im kaustischen Ammoniak unlöslich ist, während der Niederschlag, welcher auf dieselbe Weise in antimonsaurem Kali dadurch gebildet wird, sich in Ammoniak auflöst, selbst wenn derselbe freies Silberoxyd eingemengt enthält, so schreibt er vor, dass man das Ganze vom Antimonoxyd und Antimonsäure mit Kalihydrat eine kurze Zeitlang [1]) zusammenschmilzt, die Masse in Wasser löst und die Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd und Ammoniak versetzt, wodurch dann unlösliches Antimonoxyd-Silberoxyd abgeschieden wird. — Beiläufig bemerkt Rose, dass Antimonoxyd aus seiner Lösung allmälig vollkommen durch Oxalsäure ausgefällt wird, während die Antimonsäure erst nach längerer Zeit einen geringen Niederschlag damit bildet. — Diese Fällungen werden durch Weinsäure verhindert. — Auch wird metallisches Gold niedergeschlagen, wenn man eine Lösung von Antimonoxyd in Kali mit einer Lösung von Goldchlorid niederschlägt, was dagegen nicht stattfindet, wenn man dieses zu einer Lösung von antimonsaurem Kali setzt, sofern nämlich kein organischer Körper zugleich vorhanden ist.

Bestimmung des Chroms. Bekanntlich wird ein Eisenoxydulsalz durch Einwirkung von Chromsäure in Eisenoxydsalz verwandelt, indem die Chromsäure dabei zu Chromoxyd re-

1) Durch längeres Schmelzen mit dem Kalihydrat wird alles Antimonoxyd in Antimonsäure verwandelt.

ducirt wird und zwar nach folgender Gleichung: $6\dot{\mathrm{Fe}} + 2\dddot{\mathrm{Cr}} = 3\dddot{\overline{\mathrm{Fe}}} + \dddot{\overline{\mathrm{Cr}}}$. Hierauf gründet auch Schwarz[1]) eine quantitative Bestimmungsmethode des Chroms in einem vorliegenden Körper. Er schmilzt den Chrom-haltigen Körper, z. B. Chromeisen, mit einem Gemisch von Kalihydrat und chlorsaurem Kali, zieht die Masse mit Wasser aus und übersättigt die filtrirte Flüssigkeit mit Salzsäure oder Schwefelsäure. Diese Flüssigkeit wird dann mit einem Ueberschuss von der Lösung eines Eisenoxydulsalzes, worin der Eisengehalt bekannt ist, versetzt, und nach Margueritte's[2]) Titrirungsmethode mit übermangansaurem Kali geprüft, wie viel Eisenoxydul noch in der Lösung übrig geblieben ist, welches durch die Chromsäure nicht in Eisenoxyd verwandelt wurde. Es ist dann bekannt, wie viel Eisenoxydulsalz ursprünglich zugesetzt worden war, und folglich auch wie viel Eisenoxyd davon gebildet werden kann, und da man dann durch Margueritte's Probe erfährt, wie viel Eisenoxydul in der Lösung als solches noch übrig ist, so kann man nach der vorhin aufgeführten Gleichung leicht berechnen, wie viel Chromsäure zur Oxydation des übrigen Theils von Eisenoxydul zu Eisenoxyd verbraucht worden ist.

Bestimmung des Arseniks.

Eben so, wie für das Antimon angeführt wurde, hat Rose[3]) auch die Methode genauer erforscht, um Arsenik unter verschiedenen Umständen quantitativ zu bestimmen. Gestützt auf die von Levol und zuletzt von Ullgren[4]) vorgeschlagene Methode hält

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX, 209.
2) Jahresbericht XXVII, 215.
3) Poggend. Ann. LXXVI, 534.
4) Jahresbericht XXVIII, 175

er es am besten, das Arsenik dadurch zu bestimmen, dass man es zunächst in Arseniksäure verwandelt, und dass man diese dann in Gestalt von wasserhaltiger arseniksaurer Ammoniak-Talkerde = $\dot{M}g^2\dot{N}H^4\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{A}}s + 12\dot{H}$ ausfällt, welche entweder nach dem Trocknen im luftleeren Raume über Schwefelsäure als solche gewogen werden kann, oder auch nach dem Trocknen bei + 100°, wo sie einen Theil des Wassers verliert und in $\dot{M}g\dot{N}H^4\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{A}}s + \dot{H}$ übergeht. Ausserdem räth er an, dass man eine Lösung, welche gleichzeitig Arsenik und Salzsäure enthält, niemals bis zur Trockne verdunsten, selbst nicht einmal aufkochen dürfe, weil sonst ein geringer Theil von Chlorarsenik daraus weggehe. Ist jedoch nur Arseniksäure oder diese Säure und Salpetersäure zusammen in einer Lösung vorhanden, so bestimmt man sie am besten dadurch, dass man ein bestimmtes Gewicht Bleioxyd zusetzt, das Gemisch zur Trockne verdunstet und glüht. — In einer Lösung, welche arsenige Säure enthält, kann diese dadurch bestimmt werden, dass man Natrium- oder Ammoniumgoldchlorid zusetzt, wodurch die arsenige Säure in Arseniksäure verwandelt wird, während metallisches Gold niederfällt, aus dessen Gewicht man den vorhandenen Arsenikgehalt berechnet. Die Lösung muss dabei mit Salzsäure sehr sauer gemacht werden, auch muss man sie mehrere Tage lang stehen lassen oder gelinde erwärmen, aber es muss dabei sowohl salpetrige Säure als auch Salpetersäure natürlicherweise sehr sorgfältig vermieden werden. — Berthier's Methode, nach welcher die Arseniksäure dadurch bestimmt wird, dass man eine gewisse Quantität Eisen-

oxyd zusetzt und dann mit Ammoniak fällt, giebt nach Rose kein sicheres Resultat.

Ungeachtet die Arseniksäure aus ihren Verbindungen mit Metalloxyden und Erden und selbst aus arseniksaurer Kalkerde dadurch ausgezogen werden kann, dass man dieselben mit einem Gemenge von 1 Theil kohlensaurem Kali und 1 Theil kohlensaurem Natron zusammenschmilzt, so glaubt Rose doch, dass diese Methode nur da quantitativ ausführbar wäre, wo kleine Quantitäten von einer solchen Verbindung zu behandeln sind, weil die Operation nur in einem Porcellantiegel ausgeführt werden kann, wo dann Kieselsäure und Thonerde aus dem Tiegel aufgenommen werden, indem sich die Arseniksäure in einem Platintiegel leicht durch die reducirenden Gase der Lampenflamme reducirt und das reducirte Arsenik sich mit dem Platin legirt. Was die Zersetzung der arseniksauren Salze durch Schwefelsäure und Zusatz von Alkohol anbetrifft, so gab dieses Verfahren nur dann ein gutes Resultat, wenn die Arseniksäure als arseniksaure Ammoniak-Talkerde bestimmt wurde. Aber dagegen hat Rose mit Salpetersäure und mit metallischem Quecksilber eine sehr gute Methode gefunden, um die Arseniksäure zu bestimmen, wo sie mit den meisten Basen verbunden vorkommt, über welche Methode ich jedoch, da sie mit der Bestimmung von Phosphorsäure übereinkommt, im Folgenden berichten werde.

Trennung des Arseniks von Zinn.

Ausser der bereits S. 136, angeführten Methode zur Trennung des Antimons vom Zinn, giebt Rose an, dass wenn man eine Legierung von nur Antimon und Zinn zu bestimmen hat, ein anderes Verfahren dazu angewandt werden kann, welches darin besteht, dass man die Legierung mit Salpetersäure oxydirt,

und die trockne Masse mit gleichen Theilen kohlensaurem Natron und Cyankalium zusammenschmilzt, wodurch das Arsenik reducirt und verflüchtigt wird, während das Zinn als Oxyd oder als Metall theils ungelöst und theils gelöst wird, so dass es dann auf gewöhnlichen Wegen bestimmt werden kann.

Kommt Arseniksäure und arsenige Säure zusammen vor, so kann man zu ihrer Bestimmung sowohl die Methode anwenden, nach welcher man die erstere als arseniksaure Talkerde ausfällt, indem dabei die arsenige Säure nicht mit niederfällt, als auch das Verfahren mit Goldchlorid, indem vorhandene arsenige Säure daraus metallisches Gold abscheidet.

Bestimmung des Arseniks durch schweflige Säure.

Kobell[1]) schlägt vor, zur Bestimmung des Arseniks die von Wöhler bemerkte Eigenschaft der schwefligen Säure anzuwenden, dass sie nämlich die Arseniksäure zu arseniger Säure reducirt. Zu diesem Endzweck verwandelt man das Arsenik immer durch Salzsäure und chlorsaures Kali in Arseniksäure, kocht die Flüssigkeit, um alles chlorsaures Kali zu zerstören, leitet schwefligsaures Gas hinein, vermischt die saure Flüssigkeit mit Chlorbarium und sammelt den ausgefällten schwefelsauren Baryt, welcher mit saurem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen gewogen wird. Nach dem Gewicht dieses schwefelsauren Baryts wird darauf die Quantität der vorhandenen Arseniksäure oder des Arseniks berechnet. Dieses Verfahren scheint eine weitere Vervollkommnung zu bedürfen, ehe man ihr ein grösseres Vertrauen schenken kann.

Bestimmung des Arseniks in medicolegalen Fällen.

Wöhler[2]) theilt einige Bemerkungen über die

1) Journ. für pract. Chem. XLVI, 491.

2) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX, 364.

Bestimmung des Arseniks bei medicolegalen Untersuchungen mit, und er hält es für die beste Methode zur Zerstörung der organischen Stoffe, dass man die organische Masse in möglichst kleinster Menge Kali auflöst und Chlorgas in die Lösung einleitet. Die Flüssigkeit wird darauf so lange einer Digestionswärme ausgesetzt, bis das überschüssige Chlor ausgetrieben worden ist, dann Schwefelwasserstoff hineingeleitet und, damit völlig gesättigt, 24 Stunden lang in einem verschlossenen Gefässe einer Temperatur von + 70° ausgesetzt, wobei sich Schwefelarsenik vollständig niederschlägt, selbst wenn das Arsenik in der Lösung als Arseniksäure vorhanden war. Das ausgefällte Schwefelarsenik enthält jedoch immer organische Stoffe eingemengt. Nach dem Auswaschen bringt man es mit dem Filtrum in einen Porcellantiegel und behandelt es darin mit concentrirter Salpetersäure in der Wärme, bis alles zersetzt worden ist. Dann wird die überschüssige Salpetersäure mit kohlensaurem Natron gesättigt, die Flüssigkeit völlig zur Trockne verdunstet und die trockne Masse allmälig bis zum Glühen erhitzt, wo dann der organische Körper auf Kosten des salpetersauren Natrons zerstört wird. Nach dem Erkalten wird die Masse in der Wärme mit Schwefelsäure behandelt, wodurch saures schwefelsaures Natron und Arseniksäure entstehen, deren Lösung in Wasser nun im Marsh'schen Apparate behandelt wird, worin auf bekannte Weise die Reactionen auf Arsenik erhalten werden. Wenn sich aber dabei mit dem Arsenikwasserstoff zugleich auch Antimonwasserstoffgas entwickelt, so lässt sich dieses leicht unterscheiden, sowohl durch seinen Glanz und geringere Flüchtigkeit, als auch dadurch, dass das Antimon vor dem Verflüchtigen schmilzt, was

mit dem Arsenik nicht stattfindet, und was also leicht unter einem Mikroscop erkannt werden kann. Ist dagegen ein grösserer Gehalt an Antimon vorhanden, so lässt sich dieses leicht entdecken, wenn man die mit dem salpetersaurem Natron geglühete Masse mit ein wenig Wasser behandelt, wobei antimonsaures Natron als weisses Pulver ungelöst zurückbleibt; hat aber dieses Ungelöste eine schwarze Farbe, so muss dasselbe genauer auf Kupferoxyd untersucht werden. — Da man bei solchen medicolegalen Untersuchungen oft nur geringe Quantitäten von Arsenik zu erwarten hat, so macht Wöhler zuletzt auf die Nothwendigkeit aufmerksam, dass man sich vorher auf alle Weise von der Reinheit aller zur Untersuchung angewandten Reagentien völlig überzeugen müsse, und dass man selbst das Filtrirpapier zu prüfen habe, ob es frei von Arsenik sey.

Boissenot[1]) ist der Ansicht, dass wenn man durch Chlor organische Körper in einem Gemisch, worin Arsenik enthalten ist, zerstören will, dieses Chlorgas am besten durch Behandeln von Chlorkalk mit Salzsäure zu entwickeln wäre. Allerdings glaubt er, dass man dann gewöhnliche und selbst Arsenikhaltige Salzsäure anwenden könne, weil die Arseniksäure von dem Kalk gebunden und dadurch zurückgehalten würde, inzwischen hat er doch keine Beweise dafür vorgelegt. — Im Uebrigen hat er die Zeichnung eines von ihm construirten Apparats mitgetheilt; aber da dieser Apparat nur aus einem Gefäss besteht, welches auf eine höhere Vorrichtung gestellt ist, und aus welchem die Lösung tropfenweise in einen Trichter fällt, welcher in eine Röhre ausge-

1) Journ. de Pharm. et de Ch. XV, 185.

zogen worden ist, die bis auf den Boden des Chlorkalk-Gefässes hinabreicht, so kann jeder praktische Chemiker sich leicht eine Vorstellung über die Zusammenstellung desselben machen.

H. Rose[1]) hat auf eine ausführliche Weise die Methoden geprüft, welche zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure angewandt werden. Nachdem diese Säure vorher immer in die gewöhnliche oder die *a*Phosphorsäure (= *c*Phosphorsäure) verwandelt worden ist, so hält er es für am sichersten, sie in Gestalt von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde zu bestimmen, dadurch, dass man ein mit Ammoniak[2]) übersättigtes und mit Salmiak versetztes Talkerdesalz zu der Lösung fügt. — Was die Methode anbetrifft, nach welcher man in gewissen Fällen die Phosphorsäure dadurch bestimmt, dass man ein phosphorsaures Salz mit Ammonium-Sulfhydrat behandelt, oder dass man es mit Schwefelnatrium zusammen schmilzt, so hat er dieses durch $Fe^{..}\ddot{\ddot{P}}$ zu analysiren gesucht und dabei gefunden, dass sie wenig sichere Resultate giebt, indem sie häufig 1—3 Procent Phosphorsäure mehr ausweist, als wirklich vorhanden ist,

Bestimmung der Phosphorsäure.

1) Poggend. Ann. LXXII, 218.

2) Wird dagegen kohlensaures Ammoniumoxyd anstatt kaustisches Ammoniak angewandt, so fällt ein Salz nieder, welches zusammengesetzt ist aus:

$5\dot{M}g$	21,35	21,50
$2NH^5$	7,07	7,08
$7\ddot{C}$	30,15	32,08
$21\dot{H}$	41,43	39,36,

und für welches Rose die folgende, wie er selbst sagt, complicirte Formel $5\dot{M}g\ddot{C} + 2NH^5\ddot{C} + 21\dot{H}$ giebt.

und dieses führt davon her, dass sich das Schwefeleisen während des Waschens leicht oxydirt.

Berthier's Verfahren, nach welchem man zu einer Lösung von Phosphorsäure ein bestimmtes Gewicht Eisenoxyd setzt, nachdem man es in Salpetersäure aufgelöst hat, und nun mit Ammoniak ausfällt, giebt kein sicheres Resultat, weil sich das Eisensalz so leicht löst und während des Waschens ein Verlust daran stattfindet, während diese Methode, so wie sie von Kobell dahin verändert worden ist, dass man die Fällung mit kohlensaurem Baryt anstatt mit Ammoniak ausführt, und das Gewicht des eingemengten Baryts besonders bestimmt, gute Resultate giebt. — Wird die Phosphorsäure aus der Lösung von phosphorsaurer Talkerde in Säure mit kohlensaurem Baryt ausgefällt, der Niederschlag in Säure aufgelöst und der Baryt durch Schwefelsäure daraus niedergeschlagen, so erhält man nachher mit einem Talkerdesalz und Ammoniak die vorhandene Phosphorsäure ziemlich genau bestimmt.

Rose hat auch untersucht, in welchen Fällen sich die Phosphorsäure mit Sicherheit durch Behandlung eines phosphorsauren Salzes mit kohlensaurem Alkali bestimmen lässt. Phosphorsaurer Kalk wird in verschiedenen Graden zersetzt, selbst wenn man ihn mit kohlensaurem Kali-Natron zusammenschmilzt, und die Zersetzung findet nur sehr unbedeutend statt, wenn das Kalksalz vorher geglüht worden war. Behandelt man es aber in der Kälte im aufgelösten Zustande mit kohlensaurem Alkali, so findet die Zersetzung vollständiger statt, wiewohl keinesweges vollständig. Auf dieselbe Weise verhält sich phosphorsaure Strontianerde, wogegen phosphorsaure Baryterde ziemlich vollständig zersetzt wird, wenn man sie mit kohlen-

saurem Natron zusammenschmilzt. Phosphorsaure Talkerde wird durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali - Natron vollständig zersetzt, so wie auch die phosphorsauren Salze von Zinkoxyd, Manganoxydul, Kupferoxyd (welches auch während des Schmelzens theilweise zu Oxydul reducirt wird) und Eisenoxyd. Phosphorsaures Uranoxyd wird am besten durch Schmelzen mit der dreifachen Gewichtsmenge kohlensauren Natrons, dem man auch das dreifache Gewicht Cyankalium zugesetzt hat, zersetzt, indem das Cyankalium dabei auf das Uranoxyd reducirend wirkt, so dass dasselbe in Uranoxydul übergeht.

Chromsäure und Phosphorsäure können zwar wohl dadurch geschieden werden, dass man die letztere in Gestalt von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde ausfällt, und dann die Chromsäure mit salpetersaurem Quecksilberoxydul niederschlägt, worauf der Niederschlag nach dem Glühen das Gewicht des Chromoxyds giebt, aber Rose giebt doch der Methode den Vorzug, nach welcher man sie mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Cyankalium zusammen schmilzt und das gebildete phosphorsaure Alkali mit Wasser auszieht, während Chromoxyd zurückbleibt, welches jedoch von dem Alkali befreit werden muss, welches ihm anhängt.

Was die Scheidungsmethode der Phosphorsäure aus ihren Salzen anbetrifft, nach welcher man sie mit Schwefelsäure und Alkohol behandelt, so hat sie Rose bei den phosphorsauren Salzen von Talkerde, Natron, Thonerde und Eisenoxyd angewandt, aber er fand, dass sie wenig zuverlässig ist, und in Betreff des Thonerdesalzes, dass, als er, wie Rammelsberg vorgeschlagen hat, schwefelsaures Kali zu dem mit Schwefelsäure behandelten Thonerdesalze setzte, um

dann mit Alkohol Alaun daraus auszufällen, auch diese Methode nicht befriedigend ist.

Die Methode, welche Rose als die beste zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure erkannt hat, und nach welcher man, mit Ausnahme der Fälle, wo Eisenoxyd oder Thonerde damit verbunden sind, durch ganz einfache Operationen ein Resultat erhalten kann, ist die folgende: Die phosphorsauren Salze werden in Salpetersäure aufgelöst, metallisches Quecksilber im schwachen Ueberschuss hinzugesetzt, die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne verdunstet, Wasser zugefügt und noch ein Mal eingetrocknet, und dieses noch so viele Mal wiederholt, bis alle freie Salpetersäure ausgetrieben worden ist. Die trockne Masse behandelt man dann mit Wasser, und das Ungelöste, welches alle Phosphorsäure mit Quecksilberoxydul verbunden und ausserdem sowohl basisches salpetersaures Quecksilberoxydul als auch metallisches Quecksilber enthält, wird auf einem Filtrum gesammelt und durch Waschen von der Lösung der salpetersauren Salze befreit. Dieses Filtrum wird getrocknet und in eine Vertiefung von trocknem kohlensaurem Kali-Natron in einen Platintiegel gelegt und darin erhitzt, aber im Anfange sehr schwach, wobei ein Theil der Quecksilbersalze wegraucht und die Masse ins Schmelzen geräth. Dann wird starke Hitze gegeben, um das phosphorsaure Quecksilberoxydul zu zersetzen und das Quecksilber daraus zu verflüchtigen, zuletzt bis zum Schmelzen der phosphorsauren Alkalien. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser behandelt, die Lösung in der Wärme mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, und dann die Phosphorsäure in Gestalt von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde auf gewöhnliche Weise ausgefällt. Ist Eisen in der

untersuchten Substanz vorhanden, so bleibt dasselbe als Eisenoxyd bei dem Glühen mit kohlensaurem Kali-Natron ungelöst, weil dieses Oxyd als basisch-salpetersaures bei dem Abdunsten der salpetersauren Salze im Wasserbade grösstentheils unlöslich wird, und dieses Eisenoxyd ist dann nach dem Glühen mit den kohlensauren Alkalien völlig frei von Phosphorsäure.

Der Abscheidung der Phosphorsäure von Thonerde hat Rose [1]) eine besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Nachdem er vorher das Verhalten des kohlensauren Baryts zu den in Salpetersäure aufgelösten Salzen dieser Säure mit Thonerde, Eisenoxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd und Uranoxyd studirt und dabei gefunden hatte, dass die Verbindungen der Phosphorsäure mit den angeführten Basen, wenn die Behandlung damit in der Kälte geschieht, vollständig ausgefällt werden, untersuchte er das Verhalten des kohlensauren Baryts zu einer mit Säure versetzten Lösung von phosphorsaurem Natron und zu einer Lösung von phosphorsaurem Kalk in Säure, und er fand dabei, dass die Phosphorsäure dadurch vollkommen ausgefällt wird. Da allerdings Thonerde gewöhnlich nicht in der Asche von Pflanzen enthalten ist, und daher also ihre Abscheidung von der Phosphorsäure für diesen Endzweck keine genauere Prüfung erforderlich machen kann, so war diese Prüfung doch aus dem Grunde wünschenswerth, dass man die Phosphorsäure in neueren Zeiten als Bestandtheil mehrerer Gebirgsarten angetroffen hat, indem sie in Gestalt von Apatit darin eingesprengt vorkommt. Da man ferner dem Vorkommen und der Bestimmung

Scheidung der Phosphorsäure von Thonerde.

1) Poggend. Ann. LXXVIII, 217.

der Phosphorsäure in der Ackererde in den letzteren Jahren eine besondere Aufmerksamkeit geschenkt hat, so war hier eine Methode von um so grösserem Werth, wenn diese Phosphorsäure nicht allein mit Kalk sondern auch mit mehreren anderen Stoffen ausgezogen wird, unter denen auch Thonerde auftritt, wenn die Behandlung der Erde mit einer Säure geschieht. Rose bereitete daher ein künstliches Gemisch in bekannten Procenten von Phosphorsäure, Thonerde, Eisenoxyd, Talkerde und Natron, und er bestimmte dann die darin enthaltene Phosphorsäure (so wie die übrigen Körper) mit aller der Genauigkeit, mit der man die in Mineralien enthaltenen Körper trennen kann, auf folgende Weise:

Das Gemisch wurde in der Wärme in Salpetersäure aufgelöst und die Lösung nach dem Erkalten mit kohlensaurem Baryt im geringen Ueberschuss versetzt, wodurch phosphorsaurer Baryt, Thonerde und Eisenoxyd ausgefällt wurden. Der Niederschlag wurde in Salzsäure aufgelöst, aus der Lösung der Baryt mit Schwefelsäure ausgefällt, die filtrirte Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron neutralisirt und dann ohne sie von dem entstandenen Niederschlag abzufiltriren im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet. Die trockne Masse wurde in einem Achatmörser zerrieben und mit so vieler Kieselsäure und 6 Mal so vielem kohlensaurem Natron vermischt, als das Gewicht der in der Verbindung enthaltenen phosphorsauren Salze betrug. Die Masse wurde dann in einem Platintiegel geglüht, so dass sie zum Schmelzen kam und nach dem Erkalten mit Wasser übergossen. Die Lösung in Wasser wurde mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, welches viele Kieselsäure ausfällte, welche, nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hatte,

abfiltrirt und ausgewaschen wurde mit einem Wasser, dem etwas kohlensaures Ammoniak zugesetzt worden war. Die Lösung enthielt dann alle die Phosphorsäure, welche dem künstlichen Gemisch ursprünglich zugesetzt worden war, verbunden nur mit Alkalien, so dass sie nun leicht auf gewöhnliche Weise bestimmt werden konnte, während Thonerde und Eisenoxyd mit Kieselsäure verbunden ungelöst geblieben waren, so dass sie ebenfalls leicht nach bekannten Methoden geschieden werden konnten.

Leconte[1]) schlägt vor, die Phosphorsäure mit salpetersaurem Uranoxyd auszufällen, weil das phosphorsaure Uranoxyd fast unlöslich ist und sich rasch absetzt. Die Ausfällung wird nicht durch vorhandene Salze von Alkalien, Kalkerde und Talkerde verhindert. Um rasch zum Resultat zu gelangen, wendet er titrirte Lösungen an. Neben-Versuche zur Prüfung der Zuverlässigkeit dieser Methode sind nicht mitgetheilt worden.

Auf die Eigenschaft des phosphorsauren Eisenoxyds, sich nicht in Essigsäure aufzulösen, und auf die des Eisenoxyds, sich aus neutralen Lösungen, worin essigsaure Salze vorhanden sind, niederzuschlagen, gegründet hat Müller[2]) eine von ihm angewandte Methode mitgetheilt, um bei Aschen-Analysen die Phosphorsäure zu bestimmen. Er setzt ein gewisses Volum von einer titrirten Eisenchloridlösung, dann zuerst Ammoniak und darauf Essigsäure hinzu, und erhitzt zum Kochen. Der sich dann bildende Niederschlag wird von phosphorsaurem Eisenoxyd ausgemacht, und wird er nach dem Auswaschen und

1) Compt. rend. XXIX, 55.
2) Journ. für pract. Chem. XLVII, 341.

Trocknen gewogen, so erhält man, da die hinzugekommene Quantität von Eisenoxyd schon vorher bekannt ist, die Quantität von Phosphorsäure durch Subtraction.

Cotterau[1]) hat eine Methode angegeben, um die Quantität von Phosphorsäure bei Untersuchungen von Düngerarten zu bestimmen, welche zu diesem technischen Zweck befriedigend seyn soll. Diese Methode gründet sich 1) auf das Vermögen der kohlensauren Alkalien, wie er angiebt, phosphorsaure Salze auf eine solche Weise zu zersetzen, dass sie auf der einen Seite phosphorsaures Natron bilden, während dadurch anderseits ein kohlensaures Salz von der Base entsteht, mit welcher die Phosphorsäure verbunden war; und 2) auf die Eigenschaft des salpetersauren Silberoxyds, in phosphorsauren Alkalien einen Niederschlag von $\dot{A}g^2\dddot{P}$ hervorzubringen. Im Uebrigen wendet er titrirte Lösungen an, um rasch Resultate zu erreichen. Die Mittheilung dieses Verfahrens hat gewiss nicht der Wissenschaft einen Gewinn gebracht.

Wagner[2]) hat eine Zusammenstellung der Erfahrungen mitgetheilt, welche in den letzteren Jahren in Betreff der Methoden zur Bestimmung der Phosphorsäure-Quantitäten gemacht worden sind, so weit diese bei der Untersuchung der unorganischen Bestandtheile in Vegetabilien erforderlich wird. Da nichts Neues darin angegeben worden ist, so halte ich es für hinreichend, das Erscheinen von Wagner's Abhandlung nur anzuzeigen.

---

1) Compt. rend. XXVIII, 128.

2) Journ. für pract. Chem. XLVI, 414.

H. Rose[1]) hat ausführlich die Methoden geprüft, welche zur quantitativen Bestimmung des Fluors angewandt werden. Er hat dabei gezeigt, dass das Fluor am besten in Gestalt von Fluorcalcium zu bestimmen ist. Inzwischen hat er gefunden, dass das Fluorcalcium in nicht geringer Quantität in allen ammoniakalischen Salzlösungen löslich ist, und er empfiehlt daher, dass man bei der Neutralisirung von sauren, Fluor-haltigen Lösungen vor der Fällung mit Chlorcalcium oder salpetersaurer Kalkerde mit kohlensaurem Natron etwas übersättigt, wodurch sich auch der dann aus Fluorcalcium und kohlensaurem Kalk gemengte Niederschlag besser absetzt und auswaschen lässt. Nach diesem Waschen behandelt man den Niederschlag noch feucht mit Essigsäure in einer Platinschale und dunstet den Ueberschuss von Essigsäure im Wasserbade davon weg. Dann setzt man Wasser zu, filtrirt die Lösung von essigsaurer Kalkerde davon ab und bestimmt das Gewicht des ungelösten Fluorcalciums.

Bestimmung des Fluors.

In gewissen Fällen kann das Fluor aus seinen Lösungen auch durch Ausfällen in Gestalt von Fluorbarium bestimmt werden, aber dann muss dazu salpetersaure Baryterde und nicht Chlorbarium angewandt werden, weil das letztere Barytsalz mit Fluorbarium ein Doppelsalz bildet. Ausserdem ist Fluorbarium ziemlich in Wasser auflöslich, so dass die Fällung in einer mit Alkohol versetzten Flüssigkeit und das Waschen des Niederschlags zuerst mit einem schwachen und zuletzt starken Weingeist geschehen muss.

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXXII, 343. Ausführlicher in Poggend. Ann. LXXIX, 112.

saurem Kali-Natron, worauf man die Masse mit Wasser behandelt, welches die kieselsauren Salze zurücklässt, während schwefelsaures Alkali, so wie die Fluor-Verbindungen der Alkali-Radicale und ausserdem Kieselsäure aufgelöst bleiben; die Kieselsäure wird dann durch kohlensaures Ammoniak ausgefällt, und die Schwefelsäure darauf mit einen Barytsalz niedergeschlagen.

Entdeckung von Jod und Brom.

Da die Entdeckung von Brom oder Jod in einer Lösung durch Chlorwasser und Stärke nur in den Fällen glückt, wo eine angemessene Menge von Chlor hinzukommt, und diese Methode daher zuweilen nicht mit völliger Sicherheit angewandt werden kann, so hat Reynoso[1]) das folgende Verfahren zur Entdeckung dieser Körper vorgeschlagen: Man übergiesst Bariumsuperoxyd in einem Rohr mit ein wenig Wasser und Chlorwasserstoffsäure, setzt etwas Stärkekleister hinzu und dann den auf Jod zu prüfenden Körper. Das dabei freiwerdende Jod färbt die Stärke blau. Diese Reaction, welche sich auf die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd gründet, wird auch erhalten, wenn man diese Superoxydlösung in Wasser und Salzsäure und also ohne Anwendung von Bariumsuperoxyd hinzusetzt. Dieselbe ist auch anwendbar, wenn eine Jodverbindung mit Chlorüren, Sulfureten, schwefligsauren und dithionigsauren Salzen gemengt vorkommt, wiewohl man in einem solchen Falle mehr Barium- oder Wasserstoffsuperoxyd anwenden muss. — Zur Entdeckung von Brom ist das Verfahren fast dasselbe, nur wendet man, statt Stärke, Aether an, welcher beim Schütteln mit der

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXVI, 285.

Flüssigkeit sich mehr oder weniger dunkel färbt, je nach der vorhandenen Quantität von Brom.

Casaseca[1]) ist der Ansicht, dass Salpetersäure und Stärke eben so gut angewandt werden könnten, wie Bariumsuperoxyd, um kleine Mengen von Jod zu entdecken, und Thorel[2]) hat einige genauere Vorschriften für die Behandlungsweise mitgetheilt, wenn man das Jod mit der Salpetersäure und Stärke erkennen will.

Bei der Bestimmungsmethode des Stickstoffs in an Kohlenstoff und Wasserstoff reichen Körpern nach Dumas[2]) hat Mulder[3]) die Bemerkung gemacht, dass sich zuweilen Kohlenoxydgas bildet, welches davon herrührt, dass die aus dem zweifach-kohlensauren Natron entwickelte Kohlensäure über glühende Kohle strömt, und dass sie sich häufig nicht langsam genug entwickelt, um durch das Kupferoxyd wieder in Kohlensäure verwandelt werden zu können. Er schreibt daher vor, dass man den Körper, welcher analysirt werden soll, auf das Genaueste mit Kupferoxyd vermischt, und die Kohlensäure nur höchst langsam entwickelt. Bestimmung des Stickstoffs.

Bei der Analyse der Bleioxydsalze von Säuren des Stickstoffs, welche im Vorhergehenden S. 112 angeführt worden sind, hat Bromeis[4]) sich einer von Bunsen ausgedachten Methode bedient, welche in Folgendem besteht: der Apparat ist ein 2 Fuss langes Chlorcalciumrohr, an welchem ein 20 Zoll langes Rohr befestigt ist, welches man mit Kupfer-

1) Compt. rend. XXIX, 666.
2) Journ. de Ch. medic. V, 486.
3) Pharmac. Centralblatt, 1849, 508.
4) Ann. der Chem. und Pharm. XXII, 40.

drehspänen angefüllt hat, um allen Sauerstoff abzuscheiden, und welches in eine Spitze ausgezogen worden ist. Mit diesem ist wieder ein anderes, 10 Zoll langes Glasrohr, welches ebenfalls in eine Spitze ausgezogen ist, in Verbindung gesetzt. Dieses letzte Rohr enthält in dem hinteren Theil ein kleines Schüsselchen von Platin, worin sich der Körper befindet, welcher analysirt werden soll, und in dem hinteren Theile enthält es reducirtes Kupfer. Hieran ist ein Rohr mit Chlorcalcium befestigt, welches an dem anderen Ende mit noch einem Rohr in Verbindung gesetzt ist, welches reducirtes Kupfer enthält, dessen Endzweck ist, die sich aus dem hier anschliessenden Aspirator diffundirenden Gase, Luft und Wasserdampf, unschädlich zu machen. Nachdem das Kupfer in den beiden kleineren Glasröhren im Wasserbade getrocknet, das äussere Rohr rasch gefüllt und mit dem Aspirator in Verbindung gesetzt worden ist, schiebt man das Platinschiffchen mit seinem Inhalte (deren beide Gewichte bestimmt worden sind) in das mittelste Rohr ein, legt trocknes Kupfer davor, wiegt das Chlorcalciumrohr so wie auch das gefüllte Rohr, vereinigt beide, führt das Glasrohr vorsichtig in Kohle, umgiebt es mit Kupferblech und stellt den Apparat zusammen, ohne jedoch die erste mit Kupfer gefüllte und während der letzteren Operationen schon ins Glühen gebrachte Röhre auch schon dem ganzen System anzufügen, indem erst aus derselben alles hygroscopische Wasser entfernt sein muss. Ist dieses geschehen, so schliesst man auch hier, und lässt nun dadurch, dass man den Aspirator in Gang bringt, einen sehr langsamen Strom von Stickstoff durch den Apparat gehen. Ist man überzeugt, dass alle atmosphärische Luft aus dem Apparat auf diese Weise

entfernt worden, so bringt man die letzte, am Aspirator zunächst befindliche Röhre ins Glühen, schmilzt alsdann mit dem Löthrohre die das Platinschiffchen enthaltende Röhre an ihrem dünneren Theile zwischen Kupferblech und Caoutchouc zu, und bringt endlich auch diese allmälig zum Glühen. Nach beendetem Versuch und Erkalten der Röhre unterbricht man den Apparat da, wo das Chlorcalciumrohr mit der äussersten Röhre zusammenhängt, sprengt die zugeschmolzene Spitze ab, zieht vorsichtig etwas Luft hindurch und wiegt nun das Chlorcalciumrohr und jene Verbrennungsröhre sammt ihren Inhalt, ohne die beim Abschmelzen und Absprengen erhaltenen Spitzen zu vergessen. Was nun die Glasröhre weniger wiegt, ist der Gehalt der Substanz an Stickstoff und Wasser. Nach der Entfernung des Kupfers aus dem Rohr oder nachdem der hintere Theil der Verbrennungsröhre abgesprengt worden ist, wird das Platinschiffchen mit dem Bleioxyd gewogen. Und wird dann endlich die Summe von Bleioxyd, Stickstoff und Wasser von dem Gewicht des angewandten Körpers entzogen, so bekommt man die Quantität des Sauerstoffs, welcher sich mit dem Kupfer verbunden hat.

Salze des Baryts und Strontians vor dem Löthrohre.

Muspratt [1]) hat Versuche über das Verhalten der Salze von Baryt und Strontian vor dem Löthrohre angestellt. Kaustische Baryterde färbt die Flamme gelblich, aber Chlorbarium, salpetersaurer und besonders essigsaurer Baryt färben die Flamme schön zeisiggrün. Schwefelsaurer, phosphorsaurer und kohlensaurer Strontian färben die Spitze der Löthrohrflamme nicht, selbst bringen trocknes Chlorstrontium oder essigsaurer Strontian nicht die charakteristische

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. XXII, 118.

rothe Carmoisinfarbe eher hervor, als bis Wasser hinzukommt, und die Farbe verschwindet wieder, so bald das Wasser abgedunstet ist. Ein Gemenge von Chlorbarium, Chlorstrontium, und Chlorcalcium gibt nur die carmoisinrothe Flamme, aber die geringste Einmengung von einem Natronsalz färbt die Flammenspitze stark gelb. Ein Gemenge der Salze von Kali und Strontian, gibt vor dem Löthrohre die Reactionen auf beide Basen, wobei die Carminfarbe in der Flamme und die violette Farbe in der Umgebung der Probe sichtbar wird.

Quantitativ-Bestimmung von Co, Ni, Cu, Pb und Bi vor dem Löthrohre.

Plattner [1]) hat einige von ihm ausgedachte Verfahrungsmethoden mitgetheilt, nach welchen man durch Behandlung vor dem Löthrohre die in Erzen und Hüttenproducten vorkommenden Gehalte von Kobalt, Nickel, Kupfer, Blei und Wismuth quantitativ bestimmen kann. Die Methode gründet sich auf die Verwandlung der ersteren mit dem zugleich vorhandenen Eisen in Arsenikmetalle, während Blei und Wismuth im metallischen Zustande abgeschieden werden. Werden dann die Arsenikmetalle geröstet, so oxydirt und verschlackt sich zuerst das Arseneisen, darauf das Arseniknickel und zuletzt das Arsenikkobalt, welche beide letztere als Ni^4As und als Co^4As darin vorkommen, worauf dann nur noch Kupfer übrig ist. Durch Wagen des Products in den verschiedenen Stadien bekommt man die Quantitäten der angeführten Bestandtheile. Das Arsenikkupfer wird zuletzt vollständig durch Rösten von Arsenik befreit und das zurückbleibende Kupfer gewogen. In Betreff der genaueren Einzelheiten muss ich auf die herausgegebene kleine Schrift verweisen.

1) Beitrag zur Erweiterung der Probirkunst.

Verbrennung chlorhaltiger organischer Körper.

Städeler[1]) hat bemerkt, dass sich Chlor entwickelt, wenn man Sauerstoffgas über ein Kupferoxyd leitet, welches zur Verbrennung chlorhaltiger organischer Verbindungen für die quantitative Bestimmung der Elemente darin angewandt worden ist. Dadurch erhält man also einen zu grossen Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff. Dieses vermeidet er dadurch, dass er in dem vorderen Theil des Verbrennungsrohrs eine Spirale von dünnen Kupferblech einschiebt, welche während der Verbrennung glühend erhalten wird. Ausserdem lässt er nicht zu viel Sauerstoff entwickeln, sondern nur so viel, dass der hintere Theil des Kupferblechs einen dünnen Ueberzug von Kupferoxydul bekommt. Völcker[2]) verhindert dieses dagegen dadurch, dass er das Kupferoxyd mit $\frac{1}{5}$ Bleioxyd vermischt.

Bestimmung organ. Körper in einem Wasser.

Forchhammer[3]) hat nun vollständig seine Methode mitgetheilt, um die relativen Quantitäten organischer Stoffe in einem Wasser zu bestimmen. Ohne in eine speciellere Unterscheidung aller der Stoffe einzugehen, welche mit der Humussäure verwandt sind, und welche in einem ungleichen wechselseitigen Verhältniss in einem Wasser vorhanden seyn können, je nachdem nämlich die darin aufgelösten organischen Körper in ihren Metamorphosen ungleich weit vorgeschritten sind, hat er den in Wasser löslichen Theil der organischen Stoffe für Humussäure genommen, welcher daraus durch neutrales schwefelsaures Kupferoxyd gefällt wird. Er hat die Löslichkeit der durch Kochen des Torfs mit Wasser dar-

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX, 334.

2) Chem. Gazett. 1849. p. 245.

3) Danske Videnskabernes Selskabs naturvidenskablige och matematiske Afhandlingar. 5 Rakke, 2 Bind.

gestellten (gemengten) Humussäure in Wasser untersucht und gefunden, dass 1 Theil derselben 3857 Theile Wasser zur Lösung gebraucht.

Er bereitet sich nach Wöhler's Methode mangansaures Kali, nämlich dadurch, dass man 4 Theile Braunstein, 4 Theile Kalihydrat und 5 Theile chlorsaures Kali mit wenig Wasser vermischt, das Gemisch trocknet, glüht, die erkaltete Masse mit Wasser auszieht und die in der Ruhe geklärte Lösung abgiesst. Zu dieser grünen Flüssigkeit setzt er Salzsäure, bis sie eine violette Farbe angenommen hat, und dann sättigt er sie mit hineingeleiteter Kohlensäure vollständig, wobei sie eine hochrothe Farbe bekommt. Diese Lösung ist nun seine Probe-Flüssigkeit, deren Gehalt an Mangan dadurch bestimmt wird, dass man untersucht, wie viel Mangansuperoxyd daraus niedergeschlagen wird, wenn man 100 Tropfen davon mit Alkohol vermischt und zum Kochen erhitzt, wobei, wie er gefunden hat, kein Mangan in der Lösung zurückbleibt. Diese Probe-Flüssigkeit kann mehrere Monate lang aufbewahrt werden, ohne dass sie sich verändert. Die relative Quantität der organischen Stoffe in Wasser bestimmt er dann auf die Weise, dass er ½ Pfund Wasser abmisst, mit einigen Tropfen der Probe-Flüssigkeit versetzt und 10 Minuten lang kocht; wenn die Farbe verschwunden ist, werden wieder einige Tropfen von der Probe-Flüssigkeit zugesetzt und das Kochen wiederholt. Hat die Lösung nicht ihre rosenrothe Farbe verloren, so lässt man sie 12 Stunden lang oder noch länger ruhig stehen, und vergleicht sie dann mit ½ Pfund Wasser, welches mit so vielen Tropfen von der Probe-Flüssigkeit versetzt worden ist, dass es dieselbe Farbennüance hat, wie die geprüfte Flüssigkeit. Dann zieht

er die Probe-Flüssigkeit, welche im Ueberschuss zugesetzt worden, von der Tropfen-Anzahl der Probe-Flüssigkeit ab, welche zur Prüfung angewandt wurde. Um die Proben vergleichen zu können, welche in verschiedenen Zeiten und mit ungleichen Probe-Flüssigkeiten gemacht werden, multiplicirt er die Anzahl der Tropfen mit der Quantität Mangansuperoxyd, welche aus 100 Tropfen niedergeschlagen wird, und dividirt das Product mit 100.

Abscheidung des Schwefelwasserstoffs aus einer Lösung.

Da es häufig vorkommt, dass man den Chlorgehalt in einer Flüssigkeit bestimmen muss, welche vorher mit Schwefelwasserstoff behandelt worden ist, und da man sehr leicht bei dem Entfernen des überschüssigen Schwefelwasserstoffs durch Aufkochen einer solchen Flüssigkeit etwas Chlorwasserstoff verlieren kann, und da man auf der anderen Seite, wenn man ein Kupferoxydsalz zu einer solchen Flüssigkeit setzt, leicht einen Niederschlag von Schwefelkupfer erhält, welcher etwas Chlorkupfer enthält, d. h. ein Kupferchlorosulfuret ist, so schlägt Rose [1]) vor, dazu eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd zu setzen, worin das Oxyd zu Oxydul reducirt wird, während sich Schwefel niederschlägt, welcher leicht entfernt werden kann.

Anwendung des Schwefelwasserstoffs bei Analysen.

Ebelmen [2]) hat gezeigt, dass Schwefelwasserstoff auf trocknem Wege angewandt werden kann, theils um direct und quantitativ gewisse Metalle von einander zu scheiden, und theils um sie nach der Behandlung der Schwefelmetalle mit einer Säure zu trennen. Um z. B. Mangan von Kobalt oder Nickel zu scheiden, wiegt man zuerst die gemengten Oxyde,

1) Poggend. Ann. LXXVIII, 405.
2) Ann. d. Ch. et de Phys. XXV, 92.

erhitzt sie dann in einem Schiffchen von Platin oder Porcellan bis zum völligen Glühen, während Schwefelwasserstoff darüber weggeleitet wird. Nach dem Erkalten behandelt man die gebildeten Schwefelmetalle mit verdünnter kalter Chlorwasserstoffsäure einige Stunden lang, wobei nur das Schwefelmangan zersetzt und aufgelöst wird, während Schwefelkobalt und Schwefelnickel ungelöst bleiben. — Ebelmen hat diese Methode auch zur Scheidung des Mangans von Zink angewandt, aber er hat sie dazu nicht anwendbar gefunden, weil nachher sowohl das Zink mit dem Mangan aufgelöst wird, als auch Mangan in bedeutender Menge mit dem Schwefelzink ungelöst bleibt. — Auch hat er gefunden, dass Eisen und Kobalt nicht auf diese Weise getrennt werden können, weil fast alles Schwefeleisen mit dem Schwefelkobalt gemengt zurückbleibt. Selbst das Schwefelmangan kann nicht ausgezogen werden, wenn es mit Schwefeleisen und Schwefelkobalt gemengt ist, weil auch diese nicht von der verdünnten Chlorwasserstoffsäure aufgelöst werden. — Dagegen hat er gefunden, dass Arsenik durch Schwefelwasserstoff vom Eisen geschieden werden kann, wenn man arseniksaures Eisenoxyd in einen Strom von Schwefelwasserstoff erhitzt, weil sich das Schwefelarsenik dabei verflüchtigt mit Zurücklassung von Arsenik-freiem Schwefeleisen. Arsenik und Eisen werden darauf aus ihren Schwefelverbindungen auf bekannte Weise geschieden. Auf dieselbe Weise kann Arsenik von Zinn getrennt werden, wodurch Ebelmen für die Scheidung dieser Metalle zu derselben Methode gelangt ist, wie die, welche nach Rose im Vorhergehenden S. 139, angeführt wurde.

Anwendung des

Auf die Eigenschaft des Chlorcalciums und Chlor-

magnesiums, dass sie in ihren Lösungen zersetzt werden, wenn man sie in einer gelinde erhöhten Temperatur mit phosphorsaurem Silberoxyd digerirt, indem dabei unlösliche Salze von Chlorsilber und phosphorsaurer Kalkerde oder Talkerde niedergeschlagen werden, während dieses nicht stattfindet, wenn man die Lösungen von salpetersaurer Kalkerde oder Talkerde mit phosphorsaurem Silberoxyd behandelt, hat Lassaigne [1]) vorgeschlagen, dieses Silbersalz bei Analysen anzuwenden, wo man Chlorcalcium von salpetersaurem Kalk oder Chlormagnesium von salpetersaurer Talkerde zu scheiden hat. In Folge der Eigenschaft der hier erwähnten salpetersauren Salze, dass sie etwas von dem phosphorsaurem Silberoxyd auflösen, bleibt jedoch immer etwas von diesem Salz in der Flüssigkeit aufgelöst. Lassaigne wendet das phosphorsaure Silberoxyd ferner auch an, um Chlornatrium vollkommen von Zucker zu trennen. Nach dem Abfiltriren des ungelösten Chlorsilbers und Verdunsten der Flüssigkeit bis zur Trockne behandelt er den Rückstand mit Alkohol, welcher das phosphorsaure Natron ungelöst zurücklässt, während der Zucker davon aufgelöst wird. Phosphorsauren Silberoxyds bei Analysen.

Gasanalysen. Ohne genauer die angestellten Versuche zu beschreiben, gibt Doyère [2]) an, bei Gas-Analysen zu folgenden Resultaten gekommen zu seyn: 1. Eine Lösung von Kupferchlorür in Ammoniak scheint das alleinige sichere Absorptionsmittel für Sauerstoffgas zu seyn, nur muss das Gas mehrere Male mit dieser Lösung geschüttelt werden. 2. Eine lange fortgesetzte Behandlung eines Gases mit dem Absorptionsmittel

1) Compt. rend. XXIX, 183.
2) Daselbst, 600.

dient zu nichts. 3. Ungeachtet 1 Volum Sauerstoffgas und 2 Volumen Wasserstoffgas bei der Verpuffung stets völlig verschwinden und Wasser bilden, so ist dieses doch nicht der Fall mit dem Gas, welches durch elektrische Zersetzung des Wassers erhalten wird, weil dabei immer 0,3 bis 0,5 Proc. von einem unverbrannten Gas übrig bleiben, welches Wasserstoffgas und Stickgas enthält in dem Verhältnisse, wie 2 : 1. 4. Wenn ein Knallgas-Gemenge in einem anderen Gas vollkommen verbrennen soll, so ist es erforderlich, dass seine Quantität nicht weniger als 20 Theile auf 100 Theile Sauerstoffgas, oder 30 bis 35 Theile auf 100 Theile Stickgas und 45 bis 50 Theile auf 100 Theile Wasserstoffgas beträgt; inzwischen variiren diese Verhältnisse nach der Stärke des Funkens, so wie sie auch von dem Druck abhängig sind, unter welchem die Verpuffung stattfindet, wiewohl die wechselseitige Ordnung zwischen den Gasen gleich bleibt.

Chemische Apparate.

Bloch [1]) und Summers [2]) haben Apparate beschrieben, um damit Niederschläge auf einem Filtrum auszuwaschen. E. Kopp [3]) hat einen Destillations-Apparat beschrieben, in welchem man die in Aether, Alkohol und Wasser löslichen Theile aus einem Körper ausziehen kann, ohne dass dabei grössere Quantitäten von den Lösungsmitteln erforderlich werden. Schenkel und Rieckher [4]) haben einen, wie sie ihn nennen, verbesserten Marsh'schen Apparat beschrieben.

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXVI, 126.
2) Phil. Magaz. XXXV, 232.
3) Revue scientif. XXXIV, 305.
4) Jahrb. für pract. Pharm. XIX, 257.

Pflanzenchemie.

Lassaigne[1]) hat mit einigen Versuchen zu erforschen gesucht, ob eine in Kohlensäure-haltigem Wasser gemachte Lösung von Knochen vortheilhaft auf die Vegetation einwirkt und ob sich beide Theile nachher in der Asche der Pflanzen wiederfinden. Die Versuche wurden mit anderen, bei denen er die Pflanzen nur mit Kohlensäure-haltigem Wasser begoss, vergleichend ausgeführt. Dabei ist er zu dem Resultat gekommen, dass die Vegetation in dem ersteren Falle weit mehr begünstigt wird, als in dem letzteren, und dass Phosphorsäure und Kalk in der Asche der Pflanzen wieder gefunden werden.

Einwirkung des phosphorsauren Kalks auf die Vegetation.

Bekanntlich hat Bischof[2]) in einer früheren Abhandlung die Resultate mitgetheilt, welche er bei seinen analytischen Untersuchungen über den Gehalt an Natron in der Asche von Hölzern bekommen hatte, je nachdem diese auf verschiedenen geognostischen Formationen gewachsen waren, und er war dabei zu folgenden Schlüssen gekommen: 1) die Quantität von Natronsalzen, welche mit Wasser aus der Asche von

Kali und Natron in Pflanzen.

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXV, 346.
2) Journ. für pract. Chem. XLVII, 139.

Eichen- und Buchenrinde ausgezogen werden kann, ist fast unbestimmbar, auf welchem Boden der Baum auch gewachsen seyn mag; 2) Salzsäure zieht dagegen eine bedeutende Quantität von Natron aus der Asche, wiewohl es doch nur einige wenige Procente von dem ganzen Alkaligehalt ausmacht; 3) die relativen Quantitäten von Kali und Natron in der Asche stehen in keinem Verhältnisse zu den Quantitäten derselben in der Erde, auf welcher der Baum gewachsen. Diese Untersuchungen hat er [1]) nun weiter ausgedehnt und durch dieselben gezeigt, dass das Kali in den Pflanzen nicht durch Natron ersetzt werden kann, dass der Kaligehalt 75 bis 95 Procent von dem ganzen Alkali-Gehalt beträgt, und dass, selbst in Seegewächsen, wo das sie umgebende Medium mehr denn 20 Mal so viel Natron als Kali enthält, das Kali doch in weit grösserer Menge aufgenommen wird als das Natron. Inzwischen erkennt Bischof an, dass in diesen Beziehungen doch noch genauere Untersuchungen angestellt werden müssten, um zu erforschen, wie das Verhältniss zwischen Kali und Natron in den verschiedenen Organen der Pflanzen und ausserdem in den verschiedenen Entwickelungsperioden beschaffen ist.

Versuche über die Erschöpfung des Bodens.

Magnus [2]) hat einen Bericht über die Versuche mitgetheilt, welche auf Veranlassung des Landes-Oeconomie-Collegiums in der Absicht angestellt worden sind, um zu erforschen, in welchen Quantitäten gewisse unorganische Bestandtheile in einer Erde enthalten seyn müssen, wenn gewisse Pflanzen darauf fortkommen sollen. Der Plan, nach welchem diese Versuche ausgeführt worden sind, war folgender:

1) Journ. für pract. Chem. XLVII, 208.
1) Daselbst, XLVIII, 447.

Zur Untersuchung wurde die obere und eigentlich fruchtbare Erde an 10—15 verschiedenen Stellen mit einem Spaten ausgegraben, alle Portionen mit einander vermischt und dann von drei Chemikern auf die Weise der Analyse unterworfen, dass jeder derselben für sich bestimmte 1) die organischen Stoffe darin; 2) die in verdünnter Salzsäure löslichen Bestandtheile derselben, weil man dadurch Kenntniss von den Körpern zu erhalten hoffte, welche sich vorzugsweise in Kohlensäure-haltigem Natron-Wasser lösen, und 3) die in der Säure unlöslichen Bestandtheile analysirte. Um zufällige Neben-Einflüsse zu vermeiden, wurde eine solche Erde von 14 Haupt-Provinzen Preussens analysirt. Darauf wurde diese Erde mit Hornvieh-Mist gedüngt, mit Erbsen oder Raps bebaut, und sowohl die Samen als auch die Stengel dieser Pflanzen ebenfalls von mehreren Chemikern untersucht. Diese Versuche sollen mehrere Jahre lang fortgesetzt werden, um zu erfahren, wie sich die Erde und der Ertrag davon in der Zukunft verhält, indem die erstere während der folgenden Versuche nicht weiter mehr gedüngt werden soll.

Ich will mich hier nicht in eine Prüfung dieses Plans einlassen, so wie auch nicht die Einzelheiten dieser Untersuchungen, welche bedeutende Abweichungen in den analytischen Resultaten gegeben haben, speciell aufnehmen. Ich habe nur geglaubt das Erscheinen dieser Abhandlung anzeigen zu müssen, damit Andere eine genauere Kenntniss davon nehmen und sich dadurch überzeugen können, welche Schwierigkeiten noch zu überwinden sind, bevor die Wissenschaft in den Stand gesetzt ist, dereinst die hauptsächlichsten Materialien zur Aufstellung einer genaueren Ackerbau-Statik darzubieten, und bevor

man solche Folgerungen machen kann, von denen man gegenwärtig nur die Hoffnung hegt, dass sie in Zukunft als entschiedene Wahrheiten aufgestellt werden können.

Pflanzensäuren. Ameisensäure. Cloez [1]) hat folgende vortheilhafte Vorschrift zur Bereitung von Ameisensäure mitgetheilt:

500 Grammen Stärke werden mit 1000 Grammen fein zerriebenem Braunstein vermischt, in ein Destillationsgefäss, dessen innerer Raum 30 Liter umfasst, geschüttet und dann mit 1 Liter Wasser zu einem Teig angerührt. Darauf setzt man ein Gemisch von 2 Kilogrammen Schwefelsäure und 3 Liter Wasser hinzu und erhitzt bis zu + 100°. Wenn dann 1 Liter Flüssigkeit überdestillirt ist, setzt man wieder 1 Liter Wasser zu, und destillirt, bis von Neuem 1 Liter übergegangen ist. Dieselbe Operation wird nun noch so viele Male wiederholt, als das Destillat noch den Geruch nach Ameisensäure besitzt. Auf diese Weise hat Cloez 15 Liter Destillat erhalten, womit er 483 Grammen kohlensaures Natron sättigen konnte. Dadurch dass man das Wasser allmälig zusetzt, wird die Bildung von schwefliger Säure verhindert.

Nachdem Will durch mikrochemische und mikroscopische Versuche dargelegt hatte, dass die Flüssigkeit, welche in den Haaren der Bombyx processionea enthalten ist und welche die bekannte Entzündung auf der Haut hervorbringt, so wie auch dass die Feuchtigkeit, welche in den Giftorganen einiger Insecten vorkommt, nur von Ameisensäure ausgemacht wird, und nachdem Lucas gefunden hatte, dass der Saft in den Brennnesseln (Urtica dioica und U. urens)

1) Archiv der Pharm. LVII, 295.

sauer reagirt, hat nun Gorup-Besanez[1]) durch vollständigere Versuche dargelegt, dass die in den Brennnesseln vorhandene Säure ebenfalls nur Ameisensäure ist.

Bernsteinsäure, gebildet durch Gährung von äpfelsaurer Kalkerde.

Im vorigen Jahresberichte, S. 459, wurden Piria's schöne Beobachtungen über das Verhältniss des Asparazins zur Aepfelsäure mitgetheilt. Dessaigne[2]) hat jetzt gezeigt, dass wenn man unreinen äpfelsauren Kalk mit Wasser anrührt und dann einige Monate lang dem Zutritt der Luft in einem lose bedeckten Gefässe aussetzt, sich ein schleimiger Körper bildet, während kohlensaurer Kalk abgesetzt wird, zugleich mit einigen in Wasser unlöslichen prismatischen Krystallen, worin, zufolge der Reactions-Verhältnisse und einer vollständigen Elementar-Analyse, Bernsteinsäure enthalten ist. Die Bildung der Bernsteinsäure auf diese Weise geschieht nach Dessaigne am schnellsten in einer Temperatur von + 30° bis 35° C.

Liebig[3]) hat darauf dieses Verhalten genauer studirt und dargelegt, dass wenn man 1 Theil äpfelsauren Kalk mit 5 — 6 Theilen Wasser vermischt, $\frac{1}{10}$ vom Volum des Gemisches gewöhnlicher Hefe hinzusetzt und das Gemisch an einen warmen Ort stellt, sich eine reichliche Menge von einem Gas entwickelt, welches Kohlensäure ist. Am Ende der Operation verliert das Gemisch seine schleimige Beschaffenheit, während sich Krystalle von bernsteinsaurem und kohlensaurem Kalk absetzen und essigsaurer Kalk in der Lösung bleibt. Anstatt der Hefe kann

1) Journ. für pract. Chem. XLVIII, 191.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XXV, 253.
3) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 104.

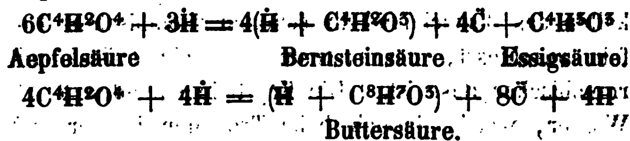
man faulendes Fibrin oder Käse anwenden. Liebig giebt an, dass die Gährung am besten stattfindet, wenn man 3 Pfund rohen 2 bis 3 Mal ausgewaschenen äpfelsauren Kalk, wie er aus dem aus Vogelbeeren ausgepressten Saft erhalten wird, mit 10 Pfund Wasser vermischt, 4 Unzen faulenden Käse mit Wasser zerrührt und hinzusetzt, und die Mischung einer Temperatur von + 40° aussetzt. Nach 5 bis 6 Tagen (aber nach längerer Zeit, wenn die Temperatur niedriger war) wird das Ungelöste einige Male auf einem Filtrum mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann so lange mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, als noch Kohlensäure unter Aufbrausen weggeht, und nun ein gleiches Gewicht verdünnter Schwefelsäure hinzugefügt, das Gemisch erwärmt, der gebildete Gyps abfiltrirt und nachgewaschen, und die Lösung, welche jetzt Bernsteinsäure und saure bernsteinsaure Kalkerde enthält, bis zur anfangenden Krystallisation verdunstet, worauf man mehr Schwefelsäure zusetzt, um den Rest des Kalks auszufällen. Nachdem dieser wieder abfiltrirt worden ist, erhält man aus der Flüssigkeit durch weiteres Verdunsten eine braungefärbte Bernsteinsäure, welche durch Umkrystallisirungen und durch Behandeln mit Beinschwarz rein und weiss erhalten wird. Aus 3 Pfund äpfelsaurem Kalk hat er auf diese Weise 15 bis 16 Unzen reine Bernsteinsäure bekommen. Dabei wird jedoch zuweilen auch Buttersäure gebildet.

Liebig giebt in dieser Abhandlung an, dass sich bei der Gährung zuweilen auch Wasserstoffgas entwickele, und in einer zweiten Abhandlung darüber [1]) giebt er dieses auf eine bestimmtere Weise an, so

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 363.

wie auch dass dann immer weniger Essigsäure zugleich gebildet werde. Findet die Entwicklung von Wasserstoffgas statt, so bildet sich Buttersäure und gleichzeitig mit dieser ein flüchtiges Product, ein Fermentoleum, welches farblos ist, sich leicht in Wasser auflöst, angenehm nach Aepfeln riecht, und welches sich aus seiner Lösung in Wasser durch Chlorcalcium und durch kohlensaures Kali abscheidet. Die Bildung dieser verschiedenen Producte, welche sämmtlich analysirt worden sind, erklärt Liebig durch folgende Darstellungen:



$$6C^4H^2O^4 + 3\dot{H} = 4(\dot{H} + C^4H^2O^3) + 4\ddot{C} + C^4H^3O^3$$

Aepfelsäure Bernsteinsäure Essigsäure

$$4C^4H^2O^4 + 4\dot{H} = (\dot{H} + C^8H^7O^3) + 8\ddot{C} + 4H$$

Buttersäure.



$$3(\dot{H} + C^4H^2O^3) = (\dot{H} + C^8H^7O^3) + 4\ddot{C} + H$$

Bernsteinsäurehydrat Buttersäurehydrat.

Bernsteinsäure bei der Aetherbereitung.

Vorwerk[1]) giebt an, dass die kohlige Masse, welche bei der Aetherbildung aus Schwefelsäure und Alkohol in der Retorte zurückbleibt, dem grösseren Theil nach ein Harz ist, welches sich in Alkohol und in Aether auflöst, und welches beim Erhitzen in einem verschlossenen Gefässe ein Destillat liefert, welches Bernsteinsäure und ausserdem ein Oel enthält, welches dem Bernsteinöl ähnlich ist. Quantitative Versuche sind nicht angestellt worden, und die Beobachtung scheint auch von Anderen controlirt werden zu müssen.

Succinimid. Bisuccinimid.

Das *Succinimid* oder, wie es richtiger genannt werden muss, das *Bisuccinimid* ist von Laurent und Gerhardt[2]) zum Gegenstande von Untersuchungen

1) Jahrb. für pract. Pharm. XIX, 265.
2) Revue scientif. XXXIV, 108.

gemacht werden. Nach diesen Chemikern wird es am leichtesten nach Fehling's Vorschrift dargestellt, nämlich dadurch, dass man Bernsteinsäure mit Ammoniak sättigt, die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet und den Rückstand der trocknen Destillation unterwirft. Es bildet sich dabei aus dem sauren bernsteinsauren Ammoniumoxyd dadurch, dass 4 Atome Wasser davon weggehen:



$$NH^4C^4H^2O^3 + \dot{H}C^4H^2O^3 - 4\dot{H} = C^8H^5NO^4.$$

Das dabei erhaltene Product wird in wenig heissem Alkohol aufgelöst, aus welchem dann beim Erkalten das Bisuccinimid in schönen rhombischen Tafeln anschiesst, deren Grundform ein Prisma mit rhombischer Base ist. Die Krystalle enthalten 2 At. Wasser, welche jedoch beim Trocknen in der Luft davon weggehen, während sie undurchsichtig werden. In ihrem wasserhaltigen Zustande haben sie allerdings dieselbe elementare Zusammensetzung, wie die Succinaminsäure, und die Lösung derselben röthet auch schwach Lacmuspapier; aber da sie aus Kalilauge unverändert krystallisiren, und kein Kali dabei in Verbindung tritt, so halten sie die in Rede stehende Verbindung als bestimmt verschieden von der Succinaminsäure. Fehling.[1]) hat jedoch gezeigt, dass das Bisuccinimid eine Verbindung mit Bleioxyd bilden kann, wiewohl die Zusammensetzung der gebildeten Verbindung noch sehr unsicher geblieben ist. Laurent und Gerhardt haben das Bisuccinimid mit Silberoxyd vereinigt, dadurch, dass sie eine concentrirte warme Lösung davon in Alkohol mit einigen Tropfen Ammoniak vermischten, dann salpetersaures Silberoxyd hinzusetzten und erkalten liessen.

---

1) Jahresbericht XXV, 351.

Die Silberoxyd-Verbindung, welche dann beim Erkalten in Nadeln anschiesst, ist wenig in kaltem aber leicht in warmem Wasser auflöslich und zwar in diesem leichter als in kaltem Alkohol. Aus Wasser krystallisirt sie in vierseitigen Prismen, welche eine pyramidale Zuspitzung haben. Von Ammoniak wird sie nach allen Verhältnissen aufgelöst. Kali entwickelt daraus Ammoniak in der Wärme aber nicht in der Kälte. Zersetzt man die Silberoxyd - Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure, so bekommt man eine Lösung, worin Platinchlorid keinen Niederschlag bildet, sondern sie lässt beim Verdunsten Krystalle von unverändertem Bisuccinimid zurück. Beim Erhitzen in einer Röhre giebt die in Rede stehende Silberoxyd-Verbindung ein Oel, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt und welches einen scharfen Geruch besitzt. Beim raschen Erhitzen explodirt sie. Ihre Zusammensetzung, welche der Formel $\dot{A}gC^8H^4NO^3$ entspricht (indem die Analyse 23,0 Procent Kohlenstoff, 2,1 Procent Wasserstoff und 52,1 und 52,5 Procent Silber gab, während die Formel 23,3 Procent Kohlenstoff, 1,9 Procent Wasserstoff und 52,5 Procent Silber fordert) giebt Veranlassung zu der Vermuthung, dass die Formel des Bisuccinimids, wie sie bis jetzt angenommen worden ist, 1 Atom Wasser einschliesst, und dass ihr Ausdruck $= C^8H^5NO^4$ nicht beibehalten bleiben kann, sondern in $C^8H^4NO^3$ verändert werden muss, ohne Rücksicht auf die Art, nach welcher die Grundstoffe darin gruppirt sind.

Löst man das vorhin erwähnte Silbersalz in wenig Ammoniak auf und überlässt man die Lösung der freiwilligen Verdunstung, so erhält man einen Syrup, welcher allmälig zu einer Masse von recht-

winkligen Prismen erstarrt, und diese sind dann nach der Formel $\dot{A}gC^8H^4NO^3 + NH^3$ zusammengesetzt, indem die Analyse 48,2 Procent Silber, 6,0 Procent Stickstoff und 7,0 Procent Ammoniak gab, während die Formel 48,5 Procent Silber, 6,2 Procent Stickstoff und 7,6 Procent Ammoniak verlangt.

Kocht man eine Lösung von Bisuccinimid-Silberoxyd längere Zeit unter Zusatz von einigem Tropfen Ammoniak, so bindet es die Elemente von Wasser und verwandelt sich dadurch in succinaminsaures Silberoxyd $= NH^2 - C^4H^2O^2 + \dot{A}gC^3H^2O^3$, indem die Analyse des Products 21,7 Procent Kohlenstoff, 2,7 Procent Wasserstoff und 48,6 bis 48,0 Procent Silber gab, während die Rechnung 21,4 Procent Kohlenstoff, 2,7 Procent Wasserstoff und 48,2 Proc. Silber voraussetzt. Dieses Salz krystallisirt in kleinen geraden Prismen mit rhombischer Basis, ist in Wasser leichter löslich als das Bisuccinimid-Silberoxyd, und es explodirt nicht beim Erhitzen. Zersetzt man dieses Salz mit Chlorwasserstoffsäure, so giebt die filtrirte Flüssigkeit beim Verdunsten nur Krystalle von Bisuccinimid.

Borax-Weinstein. Gestützt auf einige von Custer und Staffel gemachte Bestimmungen hat Wackenroder [1]) seine Ansichten über die Zusammensetzung des Borax-Weinsteins vorgelegt. Löst man 1 Theil Borax und 3 Theile (kalkhaltigen) Weinstein in Wasser auf, so setzt sich aus der dann concentrirten Lösung nach einigen Wochen eine bedeutende Menge von einem Pulver ab, welches sich bei der darüber ausgeführten Analyse so zusammengesetzt herausstellte, dass es

1) Archiv der Pharm. LVIII, 4.

mit der Formel $10\dot{K}\bar{T}\dot{H} + 2\dot{Ca}\bar{T}\dot{H} + \dot{K}\dot{Na}\ddot{B}^2\dot{H}^{10}$ repräsentirt werden kann, indem jedoch Wackenroder dieser Formel nur in so fern eine Bedeutung zuerkennt, dass sie für den untersuchten speciellen Fall die procentische Zusammensetzung des Niederschlags repräsentirt. Dieser Niederschlag ist in kaltem Wasser unlöslich, aber vollkommen löslich in heissem Wasser.

Löst man 1 Theil Borax und 3 Theile reinen Weinstein in warmem Wasser und wird die Lösung durch Verdunsten concentrirt, so setzt sie innerhalb 8 Tagen ein Pulver ab, welches Weinstein ist, und dessen Gewicht nahe zu $\frac{1}{8}$ von dem beträgt, welche ursprünglich angewandt wurde. Dagegen setzt sich ein solches Pulver nicht ab, wenn man 2 Theile Borax und 5 Theile Weinstein auflöst, die Lösung durch Verdunsten concentrirt und 9 Tage lang stehen lässt. Werden 15 Grammen Borax und 37 Grammen kalkhaltiger Weinstein in warmem Wasser aufgeöst und die Lösung verdunstet, so setzt sich eine Quantität von $\dot{Ca}^2\bar{T}\dot{H}^8$ daraus ab, dass sie $\frac{1}{12}$ vom Gewicht des angewandten Weinsteins beträgt, und nach dem Abfiltriren desselben zeigte die Lösung doch noch einen Gehalt an Kalk.

Aus diesen Resultaten zieht nun Wackenroder den Schluss, dass der reine Borax-Weinstein durch die wechselseitige Reaction von 2 Atomen Borax und 5 Atomen Weinstein entstanden seyn müsse, und er nennt ihn daher *Zweifünftel Borax-Weinstein*. Löst man diese Salze in dem Atomverhältniss von $2\dot{Na}\ddot{B}^2\dot{H}^{10}$ und $5\dot{K}\bar{T}^2\dot{H}$ in Wasser auf, so erhält man durch das Verdunsten der Lösung, bis sich auf der Oberfläche derselben eine dicke Haut zu zeigen anfängt, eine

glasige Masse, deren Gewicht eben so viel beträgt, wie das der angewandten Salze zusammen, und welche also die in beiden Salzen zusammen vorkommenden 25 Atome Wasser enthält. Lässt man die nun noch weiche Masse bei + 65° trocknen, so verliert sie bald die Hälfte von diesem Wasser, und setzt man dieses Trocknen fort, so verliert sie nicht bloss noch die andere Hälfte, also zusammen alle 25 Atome Wasser, sondern noch 2 bis 3 Atome Wasser mehr, und setzt man das Trocknen 8 — 14 Tage lang bei + 50 — 70° fort, so gehen bis zu 33 Atomen, d. h. 8 Atome Wasser mehr weg, als die ursprünglich angewandten Salze zusammen enthalten. Darauf verliert die Masse nichts mehr an Gewicht. Sie bildet nun eine opake Masse, welche beim Druck zu harzglänzenden und unkrystallinischen Stücken zerfällt. Der so getrocknete Borax-Weinstein nimmt zwar aus der Luft allmälig wieder 4 — 6 Atome Wasser auf, aber er zerfliesst nicht, wie dieses der Fall ist, wenn man die Lösung beider Salze so weit einkocht, dass der Rückstand sich pulverisiren lässt. Bei + 300° verliert der bei + 70° wohl ausgetrocknete Borax-Weinstein noch 1 Atom Wasser, und er scheint in einer noch höheren Temperatur wiederum noch 1 Atom Wasser abzugeben.

Die Elemente in dem so bei + 70° getrockneten Borax-Weinstein, welcher also 33 Atome Wasser verloren hat, entsprechen nach Wackenroder folgenden Atomverhältnissen: $\dot{K}^5$, $\dot{N}a^2$, $\ddot{B}^4$, $\alpha\overline{T}^4$ und $\overline{T}$, worin $\alpha\overline{T}$ eine anomale Weinsäure repräsentirt, welche Wackenroder als nach der Formel $C^8H^2O^8$ zusammengesetzt betrachtet, und $\overline{T}$ die gewöhnliche Weinsäure ausdrückt, deren Constitution aber von

Wackenroder auch nicht so angenommen wird, wie wir sie bisher ansahen, sondern er betrachtet sie = $C^8H^6O^{10}$. Nach diesen Voraussetzungen stellt Wackenroder für den getrockneten Borax-Weinstein die Formel $4K\alpha\bar{T} + KNa^2\bar{B} + \bar{B}\bar{T}$ auf. Im Uebrigen muss ich bemerken, dass Wackenroder es für wahrscheinlich hält, dass die Weinsäure selbst nichts anderes sey als $\alpha\bar{T}$, und dass sie in ihrem krystallisirten Zustande, der Formel $2Aq + 2\dot{H} + \alpha\bar{T}$ entsprechend zusammen gesetzt sey, worin $2\dot{H}$ in Gestalt von Umbildungswasser enthalten sind.

Diese Ansicht sowohl von der Natur der Weinsäure als auch von der Zusammensetzung des Borax-Weinsteins kann ich nicht für die richtige halten. Aber eine von Einwürfen freie Theorie darüber kann wohl schwerlich eher aufgestellt werden, als bis das Verhalten der Weinsäure für sich und in ihren Salzen in erhöhter Temperatur genauer erforscht worden seyn wird, und bis wesentliche Beiträge zu den Resultaten geliefert worden sind, welche einerseits Fremy und anderseits Laurent und Gerhardt vorgelegt haben, und welche sehr von einander abweichen. Erst nachdem eine solche Vorarbeit gemacht worden ist, und nachdem man ausserdem quantitative Reactions-Prüfungen mit dem bei + 70° getrockneten Borax-Weinstein angestellt hat, kann die Zusammensetzungsformel einigermaassen erklärt werden, wiewohl es wahrscheinlich erscheint, dass er noch bei dieser Temperatur Elemente zurückhält, welche als Wasser durch stärkeres Trocknen ausgetrieben werden können. Wollte man sich schon jetzt in weitläufige Speculationen einlassen und Hypothesen über die Zusammensetzungsformel aufstellen, so

würde das wahrscheinlich eine vergebliche Arbeit seyn.

Traubensäure. Kestner[1], der Entdecker der Traubensäure, hat über diese Säure mitgetheilt, dass er sie in den Jahren 1822 bis 1824 dadurch erhalten habe, dass der Weinstein mit kohlensaurem Kalk gesättigt, dann Chlorcalcium hinzugesetzt, der gebildete weinsaure Kalk durch Schwefelsäure im grossen Ueberschuss zersetzt, die erhaltene Lösung durch hineingeleitetes Chlorgas entfärbt und über freiem Feuer verdunstet worden wäre, wo dann, besonders im Winter, die Krystalle sowohl von Weinsäure als auch von Traubensäure mit einander gemengt angeschossen und nach dem Auslesen gereinigt worden seyen. Da nun aber seit jener Zeit der Weinstein mit kaustischem Kalk gesättigt, die Schwefelsäure zur Zersetzung nicht im Ueberschuss angewandt und zur Entfärbung kein Chlor mehr gebraucht werde, so habe er keine Traubensäure wieder erhalten, selbst nicht, als er versucht habe, Schwefelsäure im Ueberschuss anzuwenden und längere Zeit zu kochen, oder Chlor zur Entfärbung anzuwenden.

White[2], ein Weinsäure-Fabrikant in Glasgow, hat jedoch nachher angegeben, dass er die Traubensäure ebenfalls in seiner Fabrik erhalten, dass er aber den Weinstein von Neapel, Sicilien und Oporto dazu angewandt habe. Als Kestner diese Nachricht bekam, erinnerte er sich, dass er in den Jahren 1822 — 1834 ebenfalls Weinstein aus Italien angewandt hatte.

Elektrolyse der Essigsäure. Die schönen Untersuchungen über die Elektrolyse

1) Compt. rend. XXIX, 526.

2) Daselbst, p. 557.

organischer Verbindungen, welche vor mehreren Jahren von Kolbe begonnen wurden, hat derselbe [1] fortgesetzt, indem er die Verhältnisse genauer studirte und jetzt mittheilt, welche mit der Valeriansäure und Essigsäure stattfinden, und worüber in einem der vorhergehenden Jahresberichte [2] schon Einiges mitgetheilt worden ist. Er beginnt seine Abhandlung mit einer genaueren Beschreibung des Apparats, dessen er sich zu den Versuchen bediente, und der Vorsichtsregeln und mannichfachen Verhältnisse, welche beachtet werden müssen, um zu entscheidenden Resultaten zu gelangen, und um die aufgestellten Schlüsse auf eine solche Weise controliren zu können, dass man ein völliges Vertrauen dazu haben kann. Ich will hier zuerst über die Elektrolyse der Essigsäure berichten, und an ihrem Ort und im Zusammenhang mit anderen Beobachtungen die Valeriansäure behandeln.

Bei der Elektrolyse der Essigsäure, welche bei 0° stattfindet, muss man eine höchst concentrirte Lösung von reinem essigsaurem Kali anwenden. Ist dieses Salz mit Chlorkalium verunreinigt, so bildet sich Chlormethyl, und enthält es Schwefelkalium, so entsteht eine übelriechende Schwefelverbindung. Bei der Zersetzung des reinen Kalisalzes entstehen nur gasförmige Producte, welche von Kohlensäure, Wasserstoffgas, einer luftfreien brennbaren Gasart und einem ätherartig riechenden Gas ausgemacht werden, welches vollständig von Schwefelsäure absorbirt wird. Nachdem das entwickelte Gas dadurch, dass es durch kaustisches Kali und dann durch Schwefelsäure ge-

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX, 257.
2) Jahresb. XXIX, 233.

leitet wurde, von Kohlensäure und dem riechenden Gas befreit worden war, wurden durch 2 Analysen darin gefunden:

Sauerstoff	3,0	3,0	Volum-Procente
Wasserstoff	66,0	66,0	—
Methyl	28,8	27,8	—
Methyloxyd	2,2	2,6,	—

und bei einem dritten Versuche, zu welchem es nicht mit Schwefelsäure gereinigt worden war:

Sauerstoff	0,7	Volum-Procente
Wasserstoff	63,8	—
Methyl	32,6	—
Methyloxyd	2,1	—
Essigsaures Methyloxyd	0,8	—

Durch eine poröse Scheidewand wurde die Lösung des essigsauren Kali's abgesperrt und in Folge dessen die Gase aufgefangen und dann untersucht, welche sich von jedem Pole entwickelten, wobei es sich zeigte, dass der negative Pol nur Wasserstoffgas entwickelte, und dass, nachdem die Kohlensäure von kaustischem Kali absorbirt worden war, das von dem positiven Pole entwickelte Gas hauptsächlich Methylgas war mit einer geringen Menge von Methyloxyd. Das so erhaltene Methylgas wurde genau untersucht, und in Betreff seiner Eigenschaften mit dem übereinstimmend gefunden, welches durch Zersetzung des Cyanmethyls mit Kalium gebildet wird. Da die geringen Einmengungen von Methyloxyd und essigsaurem Methyloxyd nur secundäre Bildungen bei der Elektrolyse der Essigsäure zu seyn scheinen, entstanden dadurch, dass ein Theil des Methyls an dem positiven Pole zu Methyloxyd oxydirt wurde, während sich eine entsprechende Quantität von Was-

serstoffgas von dem negativen Pole entwickelte, so wie auch dadurch, dass ein wenig frei gewordene Essigsäure sich in Statu nascenti mit dem Methyloxyd vereinigte, während ein wenig Kali an dem negativen Pole frei wurde, so scheint die hier beobachtete Zersetzung der Essigsäure, als einer mit Methyl gepaarten Oxalsäure betrachtet, auf folgende Weise erklärt werden zu müssen:



$$\dot{H} + C^2H^5\ddot{C} = H + C^2H^3 + 2\ddot{C}.$$

Zufolge dieser Erklärung mussten die entwickelten gasförmigen Producte gleichen Volumen Wasserstoffgas und Methylgas entsprechen; aber da der Versuch gezeigt hat, dass sich fast die doppelte Quantität Wasserstoffgas entwickelt hatte, ohne dass eine entsprechende Menge von Sauerstoffgas frei wurde, so scheint man daraus schliessen zu können, dass bei der Elektrolyse gleichzeitig eine Zersetzung des Wassers stattfindet und dass der dadurch frei gemachte Sauerstoff, dessen Quantität weit grösser sein muss, als der geringen Quantität von gebildetem Methyloxyd entspricht, gleichzeitig auf einen Theil des frei gewordenen Methyls in der Art oxydirend gewirkt hat, dass daraus Kohlensäure und Wasser entstanden sind. Da, wenn dieses der Fall ist, die gebildete Quantität von Kohlensäure weit grösser sein müsste, als aus der vorhin angenommenen Zersetungs-Theorie folgen würde, so glaubte Kolbe dieses Verhältniss bestimmen zu müssen, und als er nun einen Versuch darüber anstellte, fand er auch, dass sich gegen 21,96 Volumen Methylgas 51,31 Volum Kohlensäuregas entwickelt hatten, was 1 Volum Methylgas auf $2\frac{1}{3}$ Volum Kohlensäuregas entspricht, während die aufgestellte Theorie auf 1 Volum Methylgas nur 2 Volumen Kohlensäuregas voraussetzt.

Zersetzung der Milchsäure durch Chlor.

Städeler[1] hat einige Beobachtungen über die Verwandlungs-Producte der Milchsäure mitgetheilt, welche gebildet werden, wenn Chlor im Abscheidungs-Momente darauf einwirkt. Vermischt man 1 Theil milchsaures Eisenoxydul mit 4 Theilen Braunstein und Kochsalz und mit 4 Theilen Schwefelsäure, und destillirt man das Gemisch mit der doppelten Gewichtsmenge Wasser, so bildet sich hauptsächlich Aldehyd. Destillirt man 1 Theil milchsaures Eisenoxydul mit 10 Theilen Braunstein und Kochsalz, 10 Theilen Schwefelsäure und 12 — 14 Theilen Wasser, so findet die wechselseitige Einwirkung sehr ruhig statt, und im Anfang der Destillation entwickelt sich nur Aldehyd, aber am Ende derselben bildet sich auch noch ein anderer Körper, welcher nach der Reinigung über Chlorcalcium dem grössten Theil nach Chloral ist, welches, wenn man es über Schwefelsäure rectificirt, diese schwarz färbt, während das reine Chloral übergeht. Das Product, welches die Schwefelsäure schwärzt, scheint ein intermediäres zu sein, weil man davon um so weniger bekommt, je mehr Chlor auf die Milchsäure einwirkt.

Destillations-Producte der Milchsäure.

Engelhardt[2] hat die Destillationsproducte der Milchsäure und des milchsauren Kupferoxyds untersucht. Erhitzt man concentrirte Milchsäure in einer Retorte bis zu + 130 — 140°, so geht, wiewohl langsam eine saure und etwas brenzlich riechende Flüssigkeit über, welche verdünnte Milchsäure ist. Setzt man die Destillation bei dieser Temperatur fort, so bleibt in der Retorte zuletzt eine braungelbe Masse zurück, welche bei + 100° schmilzt, sich in abso-

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX, 333.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 241.

lutem und in verdünntem Alkohol auflöst, und welche die bereits bekannte wasserfreie Milchsäure ist. Diese wasserfreie Milchsäure bildet sich rascher, wenn man die Destillation bei + 180 — 200° ausführt, und besonders wenn man einen festen eckigen Körper, z. B. einen Platindraht in die Retorte legt. Die wasserfreie Milchsäure kann ohne Zersetzung bis zu + 240° erhitzt werden, aber bei + 250° fängt sie an sich zu zersetzen und diese Zersetzung ist bei + 260° in vollem Gange; dabei geht Kohlenoxydgas mit einer Einmengung von 3 — 4 Procent Kohlensäure weg, aber durchaus kein Kohlenwasserstoff. In der stark abgekühlten Vorlage sammelt sich eine gelbliche Flüssigkeit an, aus welcher sich nach einer gewissen Zeit Krystalle absetzen, und welche zuweilen selbst zu einem Krystallbrei erstarrt, während 1 — 2 Proc. einer glänzenden Kohle in der Retorte zurückbleibt. Das Destillationsproduct in der Vorlage wird ausgemacht: 1) von Aldehyd, welches beim Erhitzen der Krystallmasse bis zu + 100° erhalten wird, indem man es dabei in Ammoniak einströmen lässt, aus dem sich dann Aldehyd-Ammoniak absetzt. 2) Von Lactid, welches rein erhalten wird, wenn man die nach dem Erhitzen bleibende braune Masse aus einem Filtrum mit kaltem absoluten Alkohol auswäscht, dann in möglichst wenigem warmen Alkohol auflöst und krystallisiren lässt. Das Lactid sintert bei + 120° zusammen, lässt sich in dieser Temperatur wiewohl schwierig sublimiren, schmilzt in noch höherer Temperatur und sublimirt rascher, und gibt bei + 250° dieselben Zersetzungsproducte wie die wasserfreie Milchsäure. Die Temperaturen für die Bildung und Zersetzung des Lactids liegen einander so nahe, dass Engelhardt vermuthet, dass Aldehyd und die anderen

Zersetzungsproducte auf Kosten des Lactids gebildet worden seien. Die Formel des Lactids = $C^6H^4O^4$ ist durch Analyse des im luftleeren Raume getrockneten Praeparats bestätigt worden. 3) Von Citraconsäure, welche erhalten wird, wenn man das Filtrat destillirt und das bei + 220° übergegangene Liquidum mit kohlensaurem Baryt sättigt, wobei sich das in Spiritus unlösliche Salz krystallinisch niederschlägt, worauf man es durch Umkrystallisiren mit siedenden Wasser reinigt. Das bei + 100° getrocknete Barytsalz wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Citraconsäure.

	Gefunden.		Berechnet.
C^5	22,57	22,80	22,61
H^2	1,81	1,93	1,51
O^5	18,15	17,40	18,09
$\dot{B}a$	57,47	57,87	57,79

Aber da Engelhardt bei 4 Versuchen fand, dass das frisch bereitete Salz 14,82, 14,49, 14,98 und 14,29 Procent Wasser verlor, als er es bei + 100° trocknete, ohne dass es seinen Glanz verlor, ein Resultat, welches mit der Formel $2\dot{B}aC^5H^2O^5 + 5\dot{H}$ übereinstimmt, die einen Wassergehalt vom 14,63 Proc. voraussetzt, so hält er es für am richtigsten, dass man die Citraconsäure als eine zweibasische Säure betrachtet und ihr Barytsalz mit der Formel $\dot{B}a^2C^{10}H^4O^6 + 5\dot{H}$ ausdrückt. 4) Von wasserhaltiger Milchsäure, welche dadurch erhalten wird, dass man ein Kalk- oder Zinksalz daraus darstellt.

Lacton und Aceton, welche nach Pelouze unter den Destillationsproducten vorkommen sollten, suchte Engelhardt vergebens. Dagegen ist von Pelouze der Aldehyd nicht unter den Destillationsproducten angegeben worden.

Bei einem Versuche wurden 19,5 Grammen wasserfreier Milchsäure 8 Stunden lang bei + 260° erhitzt, und Engelhardt bekam daraus 12,2 Procent Aldehyd, 14,9 Procent Lactid und 1 Procent Kohle. — Geschieht das Erhitzen in höherer Temperatur, z. B. bei + 300°, so erhält man weniger Lactid und Milchsäure, aber dagegen mehr Aldehyd. Nach diesen Resultaten erklärt Engelhardt den Process der Zersetzung der Milchsäure als darin bestehend, dass diese Säure zunächst unter Verlust von Wasser in Lactid übergeht, und dass dieses dann weiter in 2 Atome Kohlenoxyd und 1 Atom Aldehyd zerfällt, denn $C^6H^4O^4 = 2\dot{C} + C^4H^4O^2$. Die Bildung von Kohlensäure und Citraconsäure deuten allerdings auf einen anderen ausserdem noch gebildeten Körper hin, aber es glückte Engelhardt nicht, denselben aufzufinden.

Milchsaures Kupferoxyd fängt bei 200 bis 210° an sich zu zersetzen, wobei auf Kosten des Sauerstoffs im Kupferoxyd gebildete Kohlensäure und wasserhaltige Milchsäure, deren Wassergehalt wahrscheinlich von etwas Krystallwasser im Kupfersalz herrührt, entwickelt werden. In der Retorte bleibt metallisches Kupfer und wasserfreie Milchsäure zurück. Die Gasentwickelung, welche dabei bald aufhört, tritt von Neuem bei + 250° bis 260° auf, und Engelhardt glaubt, dass Aldehyd am besten durch Destillation eines milchsauren Salzes mit schwacher Basis dargestellt werden könne, indem die Verbindungen mit Milchsäure mit stärkeren Basen andere Producte liefern.

Gorup-Besanez [1]) hat in den Früchten von Sapindus Saponaria Buttersäure gefunden. Buttersäure.

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX, 369.

Valeriansäure. Salvetat[1]) hat angegeben, dass sich die Valeriansäure, deren Bildung unter mehreren verschiedenen Umständen bereits bekannt ist, auch einmal bei der Behandlung des Saflors gebildet habe, dass aber die Umstände, unter denen sie hier erzeugt worden war, nicht sicher hätten erkannt werden können. Er suchte dann diese Säure aus dem Farbstoff des Saflors, dem Carthamin, darzustellen, was aber nicht gelang. Bei dieser Gelegenheit glaube ich hinzufügen zu müssen, dass Salvetat auch mehrere Sorten von Saflor analysirt hat, wobei sich die Zusammensetzung derselben sehr verschieden herausstellte.

Electrolyse der Valeriansäure. Kolbe[2]) hat die Valeriansäure demselben zersetzenden Einfluss unterworfen, welcher bereits bei der Essigsäure erwähnt worden ist. Diese Elektrolyse der Valeriansäure geschah am besten dadurch, dass reines valeriansaures Kali in concentrirter Lösung dem Zersetzungsprocess bei 0° ausgesetzt wurde. In höherer Temperatur werden andere Producte gebildet, und noch andere Producte entstehen, wenn das Salz mit Chlorkalium oder anderen Körpern verunreinigt ist. Dabei entwickelte sich an dem negativen Pole nur Wasserstoffgas, während von dem positiven Pole, um welchen sich auch eine ätherartige Flüssigkeit ansammelte, Kohlensäuregas und eine andere riechende brennbare Gasart entwickelt wurden.

Valyl. Durch vorläufige Versuche, besonders mit Kalilauge hat Kolbe gezeigt, dass das abgeschiedene Oel etwas von dem riechenden Gas mechanisch aufgelöst hatte, im Uebrigen aber aus zwei Körpern

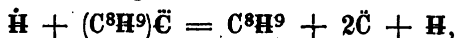
1) Ann. de Ch. et de Phys. XXV, 337.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX, 257.

bestand, von denen der eine ein Kohlenwasserstoff ist, welcher aus nachher anzuführenden Gründen Valyl genannt worden ist, und der andere wahrscheinlich valeriansaures Valyloxyd ist. Wird daher das rohe Oel mit einer Lösung von Kali in Alkohol gekocht, so geht zuerst das Gas weg, dann wird das valeriansaure Valyloxyd, welches wie ein Oel auf den Boden des Gefässes liegt, zersetzt, und wenn hierauf die Alkohollösung mit vielem Wasser verdünnt wird, so scheidet sich an der Oberfläche ein ätherisches Oel ab. Dieses letztere Oel, welches nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Rectificiren bei + 108° siedet, ist das Valyl, welches durch eine neue Rectification, bei der man nur $\frac{2}{3}$ von dem zuerst Uebergehenden auffängt, gereinigt wird. Dieser Körper ist eine farblose, klare, angenehm riechende Flüssigkeit, welche etwas brennend schmeckt und sich nach allen Verhältnissen in Alkohol und in Aether auflöst, während sie in Wasser unlöslich ist. Sie siedet bei + 108°, verbrennt mit leuchtender Flamme, löst etwas Chlorcalcium auf, und hat nach Versuchen 0,694 specif. Gewicht bei + 18°, und ihr Gas wiegt ebenfalls nach Versuchen 4,053. Sie wurden zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.		Berechnet.
C^8	84,1	84,0	84,2
H^9	15,9	15,8	15,9,

was der Formel C^8H^9 entspricht oder gerade dem Kohlenwasserstoff, welcher in Verbindung mit 1 Atom Oxalsäure die Valeriansäure bildet, und welcher in Folge dieser Verhältnisse *Valyl* genannt worden ist. Ohne sich in die Frage einzulassen, ob das Valyl das Radical von einem dem Methyl-, Aethyl- und Amyl-Verbindungen entsprechenden Alkohol ausmacht,

bemerkt Kolbe, dass das berechnete specif. Gewicht des Gases von diesem Körper, mit einer solchen Hypothese übereinstimme, weil, wenn 4 Volumen Kohlenstoffgas und 9 Volumen Wasserstoffgas sich zu 1 Volum condensirt hätten, das berechnete specif. Gewicht = 3,9387 werde, eine Zahl, welche wenig von der gefundenen abweiche. Das Valyl wird wenig von gewöhnlicher Salpetersäure und von einem Gemisch von saurem chronsaurem Kali mit Schwefelsäure angegriffen. Rascher wird es durch rauchende Salpetersäure oxydirt, besonders wenn man noch Schwefelsäure hinzusetzt, und dabei scheinen dann Buttersäure oder vielmehr ein Gemisch von Buttersäure und Nitrobuttersäure gebildet zu werden. Chlor wirkt im Dunklen nicht auf Valyl ein, aber unter Mitwirkung von Licht geschieht dieses, und unter Abscheidung von Wasserstoff wird eine Flüssigkeit gebildet, welche durch noch mehr Chlor zähe und fast fest wird. Brom wirkt eben so darauf ein aber etwas schwächer. Das Valyl löst Jod ohne Zersetzung auf, aber mit Schwefel scheint es sich nicht zu vereinigen. Die Zersetzung der Valeriansäure in Valyl und Kohlensäure unter Entwickelung von Wasserstoffgas erklärt sich leicht auf folgende Weise:



$$\dot{H} + (C^8H^9)\ddot{C} = C^8H^9 + 2\ddot{C} + H,$$

und die Entstehung einer Sauerstoff-haltigen Einmischung in dem Valyl-haltigen Oel, welches durch die elektrolytische Zersetzung der Valeriansäure abgeschieden wird, lässt sich leicht dadurch erklären, dass sich an dem positiven Pole gleichzeitig auch ein wenig Valyloxyd bildet und mit da frei gemachter Valeriansäure vereinigt. Das auf diese Weise gebildete valeriansaure Valyloxyd veranlasst nachher bei der Reinigung des rohen Oels mit Kali die Bildung

von valeriansaurem Kali, aber das Valyloxydhydrat, welches dabei abgeschieden werden muss, hat Kolbe nicht isoliren können, was er der geringen Menge zuschreibt, die davon entstanden war. Inzwischen hat er durch Analyse des rohen Oels und durch Annahme, dass der dabei gefundene Gehalt an Sauerstoff darin einem Gehalt an valeriansaurem Valyloxyd = $C^8H^9O + (C^8H^9)\ddot{C}$ angehöre und dass der Sauerstoff-freie Theil davon Valyl sei, so übereinstimmende, berechnete und gefundene Resultate erhalten, dass man dieser Erklärung nur völliges Vertrauen schenken kann.

Das Gas, welches gleichzeitig mit der Kohlensäure von dem positiven Pole entwickelt wurde, reinigte Kolbe dadurch, dass er es stark abgekühlt zuerst durch Alkohol, dann durch Wasser, hierauf durch concentrirte Kalilauge und zuletzt durch Kalihydrat leitete. Durch Analyse des mit 72,2 Procent gemengten, riechenden, Kohlenstoff-haltigen Gases, woraus das riechende Gas durch Schwefelsäure absorbirt wurde, fand Kolbe, dass das riechende Gas ein Kohlenwasserstoff ist, welcher dieselbe procentische Zusammensetzung besitzt, wie der von Faraday zuerst entdeckte und von Berzelius *Ditetryl* = C^2H^2 benannte Kohlenwasserstoff. Lässt man Chlor im Dunklen auf überschüssiges Ditetrylgas einwirken, so vereinigt es sich damit allmälig unter schwacher Erwärmung zu einer ölartigen Flüssigkeit, welche durch nach einander folgende Waschungen mit alkalischem Wasser und reinem Wasser, nach dem Trocknen über geschmolzenem Chlorcalcium und nach zweimaliger Rectification einen Siedepunkt von + 123° hatte, und sich nicht in Wasser löste, aber leicht in Alkohol und in Aether. Sie roch ätherartig, schmeckte süss- Ditetryl.

lich und sehr ähnlich dem Elaylchlorür, verbrannte mit leuchtender und russender Flamme, hatte bei + 18° ein specif. Gewicht von 1,112, und das Gas derselben zeigte ein specif. von 4,426. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus.:

	Gefunden.	Aequivalente.	Berechnet.
C	38,2	4—8	37,8
H	6,8	4—8	6,3
Cl	55,5	1—2	55,9,

wonach Kolbe dieselbe mit den beiden zur Wahl gestellten Formeln C^4H^4Cl und $C^8H^8Cl^2$ repräsensirt. Nimmt man die letztere Formel an, so haben sich die darin eintretenden Aequivalente zu 4 Volumen condensirt, und das danach berechnete specif. Gewicht für das Gas wird dann = 4,3837. Kocht man dieses Ditetrylchlorür mit einer Kalilösung in Alkohol, so schlägt sich Chlorkalium nieder, während eine sehr flüchtige Chlorverbindung aufgelöst bleibt, deren Zusammensetzung von Kolbe = C^8H^7Cl vermuthet wird. — Bei der Einwirkung des Chlors auf das Ditetrylgas bilden sich, selbst auch wenn dieses Gas im Ueberschuss vorhanden ist, immer kleinere Quantitäten von anderen Chlor-reicheren Verbindungen, welche einen höheren Siedepunkt haben als das angeführte Ditetrylchlorür, aber diese konnten noch nicht vollständig von einander getrennt und für sich genauer studirt werden. Um die Formel $C^8H^8Cl^2$ für das analysirte und bei + 123° siedende Ditetrylchlorür wahrscheinlicher als die andere = C^4H^4Cl zu machen, führt Kolbe an, dass dabei Kopp's Erfahrung als Leitfaden dienen könne, nach welcher bekanntlich der Siedepunkt für jedes Atom C^2H^2 um 19° höher steige. Betrachtet man nämlich, Elaylchlorür = C^4H^4Cl und das Ditetrylchlorür = $C^8H^8Cl^2$, so unterscheiden

sich beide von einander durch $2C^2H^2$; und da sich die beobachteten Siedepunkte derselben ebenfalls um nahe zu 38° unterscheiden, so würde dieser Umstand die Frage entscheiden. Inzwischen dürften in einem solchen Falle die Elaylverbindungen, für welche bis jetzt ein anderes Atomgewicht angenommen worden ist, einer vergleichenden Prüfung unterworfen werden müssen.

Kolbe theilt nun die oxydirende Einwirkung des galvanischen Stroms bei der Zersetzung des valeriansauren Kalis in folgende drei Processe:

1) In die Zersetzung der Valeriansäure in Valyl und in Kohlensäure:



$$\dot{H} + (C^8H^9)\ddot{C} + O = C^8H^9 + 2\ddot{C} + \dot{H}$$

Valeriansäurehydrat. Valyl.

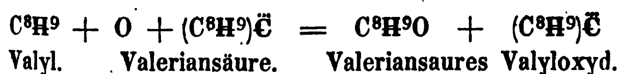
2) In die Zersetzung des Valyls in Ditetrylgas und in Wasser:



$$C^8H^9 + O = 2C^4H^4 + \dot{H}$$

Valyl. Ditetryl.

3) In die Oxydation des Valyl's zu Valyloxyd und dessen Vereinigung im Bildungsmomente mit Valeriansäure:



$$C^8H^9 + O + (C^8H^9)\ddot{C} = C^8H^9O + (C^8H^9)\ddot{C}$$

Valyl. Valeriansäure. Valeriansaures Valyloxyd.

Destillation des benzoesauren Kalks.

Ohne specieller die Zahlen-Resultate anzugeben, hat Chancel[1]) einige Resultate seiner Untersuchungen über die Destillationsproducte von benzoësaurem Kalk mitgetheilt. Er gibt an, dass er dabei den flüssigen Körper $= C^{13}H^5O$, d. h. Benzon, welcher nach einigen Chemikern dabei gebildet werden soll, nicht habe hervorbringen können, sondern er behauptet, dass das Destillat ein Gemisch von mehreren Körpern

---

1) Compt. rend. XXVIII, 83. — Revue scientif. XXXIV. 87.

sei, worunter sich ein krystallisirbarer befinde, und dass sich während der ganzen Operation brennbare Gase entwickelten. Der benzoesaure Kalk wird im schwachen Rothglühen zersetzt, es geht dabei ein braunes Liquidum über, welches schwerer als Wasser ist. Da Chancel durch eine wiederholte Destillation die in dem Destillate vorhandenen flüssigen Körper, unter denen auch das flüssige Benzin (= Phène) auftritt, nicht von einander trennen und völlig reinigen konnte, so richtete er sein Augenmerk auf den krystallisirbaren Körper, und er gibt an, dass dieser Naphtalin sei. Durch Behandeln des Destillats mit concentrirter Salpetersäure werden, wenn die Einwirkung nicht zu lange fortgesetzt wird, nach Chancel nur die übrigen Körper zerstört, worauf sich, wenn man die Lösung mit Ammoniumsulfhydrat versetzt, goldgelbe Krystalle nach einigen Tagen daraus absetzen, welche keinen Stickstoff enthalten. Dieselben Krystalle werden auch erhalten, wenn man das ursprüngliche Destillat mit concentrirter Schwefelsäure behandelt und die Flüssigkeit nach einigen Tagen mit Wasser vermischt, worauf sich dann die Krystalle absetzen, welche man durch Umkrystallisiren mit einem Gemisch von Alkohol und Aether weiter reinigt. Sie werden auch erhalten, wenn man das Destillat rectificirt und einige Wochen lang sich selbst überlässt, und man reinigt die dabei sich absetzenden Krystalle durch Krystallisirung mit einem Gemisch von Alkohol und Aether. Diese Krystalle haben dieselbe Zusammensetzung wie das früher genannte Benzon = $C^{13}H^{5}O$. Aber Chancel glaubt, dass alle Elemente darin verdoppelt werden müssten, und er nennt

Benzophenon. sie daher *Benzophenon*, welche Benennung auf das Verhalten hindeutet, dass diese Krystalle, wenn man

sie bei + 260⁰ mit Kalihydrat behandelt, nur Benzoesaures Kali und Benzin (= Phène) hervorbringen:



$$C^{26}H^{10}O^{2} + \dot{K}\dot{H} = \dot{K}C^{14}H^{5}P^{5} + C^{12}H^{6}.$$

Das Benzophenon ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und leicht löslich in Aether. Aus einem Gemisch von Alkohol und Aether schiesst es in grossen, durchsichtigen, geraden Prismen an. Es schmilzt bei + 46⁰ zu einem dicken Oel, aber es erstarrt dann erst wieder beim Schütteln, und bei + 315⁰ destillirt es unverändert über. Das Gas desselben verbrennt mit leuchtender Flamme. Es hat einen angenehmen ätherartigen Geruch. In der Kälte wird es von Schwefelsäure und Salpetersäure unverändert aufgelöst, aber in der Wärme verwandelt es sich durch rauchende Salpetersäure in einen dicken ölartigen Körper, welcher lange Zeit flüssig bleibt, aber nach einem Zusatz von Aether ein krystallinisches und etwas gelbes Pulver absetzt, zusammengesetzt nach der Formel $C^{26}H^{8}N^{2}O^{5}$, welches Chancel in Folge der von ihm dafür aufgestellten Formel und seiner theoretischen Ansichten *Benzophenon binitrée* nennt. Im **Benzophenon binitrée.** Vorbeigehen bemerkt Chancel, dass das Alkali, welches er in Gesellschaft mit Laurent entdeckt und Flavin genannt habe, und welches nach der Formel $C^{28}H^{12}N^{2}O$ zusammengesetzt sei, wahrscheinlich ein Derivat von diesen Benzophenon binitrée wäre. Ich übergehe hier einige Betrachtungen, welche Chancel in Folge des Umstandes anstellt, dass zwischen der gleichzeitigen Bildung von Benzin (Phéne) ausser Benzoesäure und Salpetersäure oder Schwefelsäure ein gewisser Zusammenhang stattfindet, je nachdem sich die Elemente von Wasser zu denen von Benzophenon, Nitrobenzid und Sulfobenzid hinzuaddiren.

Neuer Kohlenwasserstoff. Chancel gibt an, dass er bei der Destillation des

benzoesauren Kalks kein Naphtalin erhalten habe, dass es ihm aber geglückt sei, zwei andere Kohlenwasserstoffe zu isoliren, von denen der eine leicht krystallisirt und bei + 92° schmilzt, wogegen der andere schwieriger krystallisirt, bei 65° schmilzt, und schwierig von Alkohol und Aether aufgelöst wird. Dieser letztere hat einen angenehmen Geruch, und er ist identisch mit dem, welcher durch Erhitzen von benzoësaurem Ammoniumoxyd mit kaustischem Baryt in der Rothglühhitze erhalten wird, und welcher auch namentlich in grösseren Quantitäten durch Destillation eines Gemisches von benzoësaurem Kali und Kalikalk erhalten wird.

In einer späteren Abhandlung zeigt Chancel [1]) an, dass wenn man benzoësaures Ammoniumoxyd über glühenden kaustischen Baryt leitet, sich Benzoënitril und ein wenig von einem festen krystallinischen Körper bildet, welcher letztere nach der Umkrystallisation mit Alkohol in farblosen Blättern erhalten wird, welche sich ohne Zersetzung verflüchtigen lassen und dabei angenehm riechen. Die Analyse desselben gab folgende Resultate:

	Gefunden.	Berechnet nach Naphtalin.
Kohlenstoff	93,9	93,75
Wasserstoff	6,4	6,25,

welche zeigen, dass es ein dem Naphtalin nahe verwandter Körper ist, der aber damit doch nicht identisch sein soll. Mit Brom gibt dieser Kohlenwasserstoff eine krystallisirende Verbindung.

Benzoësalpetersaure Verbindungen.

Derselbe Chemiker [2]) hat sich auch mit Untersuchungen über die Nitroverbindungen beschäftigt, welche der Benzoëreihe und deren Derivaten angehören.

1) Revue scientif. XXXIV, 117.

2) Revue scientif. XXXIV, 177. Compt. rend. XXVIII, 293.

Benzoësalpetersaures Aethyloxyd wird am besten nach Kopp's Methode auf die Weise bereitet, dass man Chlorwasserstoffsäuregas in eine siedende Lösung der Benzoësalpetersäure in Alkohol einleitet, worauf sich die Flüssigkeit, nachdem der Alkohol einem Theil nach davon weggedunstet worden ist, in 2 Schichten theilt, wovon die untere die in Rede stehende Aetherart ist, welche nach dem Erkalten bald erstarrt. Man reinigt diesen Aether durch Waschen mit einer schwachen Lösung von kohlensaurem Natron und darauf mit Wasser. Dann wird er mit einem Gemisch von Alkohol und Aether umkrystallisirt, wobei er in farblosen, durchsichtigen, glänzenden, rhombischen, schiefwinkligen Prismen anschiesst. Er ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, riecht angenehm, schmeckt kühlend und etwas bitter, schmilzt bei + 42° und kocht ungefähr bei + 298°. Durch kaustisches Kali wird er leicht in Alkohol und in Benzoësalpetersäure zersetzt. Die Zusammensetzung wurde folgendermassen gefunden: Benzoësalpetersaures Aethyloxyd.

	Gefunden.		Berechnet.
C^{18}	55,16	55,20	55,39
H^9	4,94	4,70	4,61
N	7,30	—	7,18
O^8	—	—	32,32

was mit der Formel $C^4H^5O + C^{14}H^4O^3\ddot{N}$ übereinstimmt.

Benzoësalpetersaures Methyloxyd wird auf ähnliche Weise wie das vorhergehende bereitet. Es krystallisirt in kleinen, weissen, fast durchsichtigen, geraden aber schiefwinkligen Prismen. Es riecht gewürzhaft, schmeckt kühlend, schmilzt bei + 70° und kocht bei + 279°. Bei der Analyse wurde es zusammengesetzt gefunden aus: Benzoësalpetersaures Methyloxyd.

	Gefunden.		Berechnet.
C^{16}	53,00	52,83	53,04
H^{7}	3,88	3,99	3,86
N	7,87	—	7,73
O^{8}	—	—	36,37

was der Formel $C^2H^5O + C^{14}H^4O^2\ddot{N}$ entspricht.

Nitrobenzamid. *Nitrobenzamid* wird am besten dargestellt, wenn man die Lösung des benzoësauren Aethyloxyds in Alkohol mit so viel flüssigem Ammoniak versetzt, dass der Aether dadurch völlig ausgefällt wird, worauf sich das Nitrobenzamid in einigen Tagen vollständig daraus abscheidet. Dieser Körper löst sich wenig in kaltem aber mehr in warmem Wasser, dagegen sehr leicht in Aether, Alkohol und in Holzgeist. Aus seinen Lösungen schiesst er in gypsähnlichen Tafeln an. Er schmilzt über + 100° und krystallisirt beim Erkalten. Beim Erhitzen mit Ammoniak entwickelt er Ammoniak, während benzoësalpetersaures Kali gebildet wird. Die Analyse gab folgende Resultate:

	Gefunden.		Berechnet.
C^{14}	50,7	50,3	50,6
H^{6}	3,7	3,8	3,6
N^{2}	17,0	16,8	16,9
O^{6}	—	—	28,9

welche der Formel $NH^2 + C^{14}H^4O^2\ddot{N}$ entsprechen.

Zersetzung der benzoësauren Salze durch Chlor. St. Evre[1]) hat sich mit dem Studium gewisser chlorhaltiger Verbindungen, welche von der Benzoësäure herstammen, beschäftigt. Leitet man Chlor in eine kalte alkalische Wasserlösung von benzoesaurem Kali (z. B. 60 Grammen Benzoësäure, 200 Grammen Kalihydrat und 300—350 Grammen Wasser), so färbt sich die Lösung allmälig, grüngelb, grün, dann wieder gelb,

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXV, 484.

und hierauf setzt sich ein grauer krystallinischer Niederschlag daraus ab. Während der Operation, welche für die angeführten Gewichts-Quantitäten ungefähr 2 Tage dauert, entwickelt sich fortwährend Kohlensäuregas. Der gebildete Niederschlag besteht aus chlorsaurem Kali und dem Kalisalz von einer neuen Säure. In der Lösung bleibt benzoësaures Kali und Chlorkalium. Vermischt man dann die Masse mit ihrer halben Volummenge Wasser, und wird die Flüssigkeit darauf nach gelindem Erwärmen mit Kohlensäure und sehr wenig Chlorwasserstoffsäure gesättigt, so löst sich der Niederschlag wieder auf, wenn man die ganze Masse bis zum Sieden erhitzt, und dann setzt sich ein ölartiger Körper daraus ab, welcher bei + 115° schmilzt, eine gelbliche Farbe hat, und schwerer als Wasser ist. Der auf diese Weise erhaltene rohe Körper ist dem grössten Theile nach eine neue Säure, welche durch wiederholtes Auskochen mit Wasser von Benzoësäure gereinigt wird, worauf man ihn noch weiter reinigt durch Umkrystallisationen mit Alkohol oder mit Alkohol und Aether. Diese neue Säure, welche *Chlorniceinsäure* genannt worden ist, bildet blumenkohlähnlich zusammengruppirte, prismatische Krystalle, schmilzt bei + 150° und kocht bei + 250°, ohne sich zu zersetzen. Sie besitzt, gleichwie gewöhnlich Chlorverbindungen, einen durchdringenden Geruch, und bei der Analyse wurde sie zusammengesetzt gefunden aus:

Chlorniceinsäure.

	Gefunden.				Berechnet.	
C^{12}	49,72	51,51	50,09	—	50,06	50,00
H^5	2,87	3,70	3,50	—	3,39	3,47
Cl	23,80	23,54	23,73	23,72	24,15	24,30 [1])
O^4	23,61	21,25	21,68	—	22,40	22,23,

1) St. Evre nimmt Cl = 437,5.

was mit der Formel $C^{12}H^{4}ClO^{3} + \dot{H}$ übereinstimmt. Behandelt man die Chlorniceinsäure mit rauchender Schwefelsäure, so bildet sich ein neuer saurer Körper, der mit Baryt ein lösliches Salz bildet, welches nach Saint-Evre's Vermuthung von $\dot{B}a\dot{H}C^{12}H^{4}ClO^{3}\dddot{S}^{2}$ ausgemacht wird.

Chlorniceinsaures Silberoxyd, = $\dot{A}gC^{12}H^{4}ClO^{3}$, schlägt sich beim Vermischen der Alkohollösungen in weissen Flocken nieder, die nach dem Waschen beim Trocknen krystallinisch werden. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.		Berechnet.
C^{12}	29,22	29,19	28,68
H^{4}	2,08	2,03	1,59
Cl	—	—	13,94
O^{4}	—	—	12,77
Ag	43,31	43,11	43,02

Chlorniceinsaure Baryterde, = $\dot{B}aC^{12}H^{4}ClO^{3}$ zufolge der Bestimmung von C, H und Ba darin, ist ein weisses krystallinisches Pulver, welches sich wenig in Wasser auflöst, aber ziemlich leicht in warmem Alkohol. Dieses Salz wird beim Erhitzen zersetzt und dabei werden zwei Kohlenwasserstoffe, ein fester und ein flüssiger gebildet.

Chlorniceinsaures Ammoniumoxyd, = $N\dot{H}^{4}C^{12}H^{4}ClO^{3}$ nach der Bestimmung von C, H und N darin, wird erhalten, wenn man die Lösung der Säure in Alkohol mit Ammoniak sättigt. Es krystallisirt in breiten glimmerähnlichen Blättern, welche im Licht leicht braun werden. Im reinen Zustande schmilzt das Salz ohne sich zu verflüchtigen.

Chorniceinsaures Aethyloxyd wird am besten durch Mitwirkung von Chlorwasserstoffsäuregas bereitet, wo-

von man es dann durch Destillation über Bleioxyd befreit. Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei + 10° ein specif. Gewicht von 0,981 hat, und welche zusammengesetzt gefunden wurde aus:

	Gefunden.		Berechnet.
C^{16}	55,99	55,98	55,87
H^{9}	5,21	5,20	5,23
Cl	—	—	20,34
O^{4}	—	—	18,56,

was der Formel $C^4H^5O + C^{12}H^4ClO^3$ entspricht.

Chlorniceinamid bildet sich leicht, wenn man die Lösung des chlorniceinsauren Aethyloxyds in Alkohol mit Ammoniak vermischt und ruhig stehen lässt, worauf sich das Amid nach einiger Zeit und nach dem Verdunsten der Flüssigkeit in fettglänzenden Blättern auskrystallisirt, welche bei + 108° schmelzen, und bei der Analyse zusammengesetzt gefunden wurden aus:

	Gefunden.			Berechnet.
C^{12}	50,54	50,47	—	50,34
H^{7}	4,30	4,24	—	4,19
Cl	—	—	—	24,47
N	9,48	9,25	9,58	9,79
O^{2}	—	—	—	11,21,

was der Formel $NH^2 + C^{12}H^4ClO^2$ entspricht.

Behandelt man die Chlorniceinsäure mit rauchender Salpetersäure, so wird sie heftig davon angegriffen, indem sich ein neuer Körper in fettglänzenden Blättern absetzt, welche sich in Alkohol auflösen, und welche in Folge der damit ausgeführten vollständigen Analysen von *Chlorniceinsalpetersäure* ausgemacht werden, deren Zusammensetzung der Formel $C^{12}H^4ClO^3\ddot{N}$ entspricht. Aus der Mutterlauge von dieser Säure krystallisirt nach weiterem Verdunsten ein anderer

Chlorniceinsalpetersäure.

Körper in langen weissen Nadeln, welcher ganz anders und nach vollständigen Analysen so zusammengesetzt ist, dass er durch die Formel $C^{10}H^4ClO^3\ddot{N}$ ausgedrückt wird, wodurch er sich von der vorhergehenden Säure durch 2 Atome Kohlenstoff unterscheidet, welche aus dieser ausgetreten und wahrscheinlich in Gestalt von Kohlensäure weggegangen sind. Die analysen des chlorniceinsalpetersauren Aethyloxyds haben jedoch ausgewiesen, dass die Zusammensetzung dieser Säure der Formel $C^{12}H^3ClO^2\ddot{N} + \dot{H}$ entspricht, und dass sie also im freien Zustande 1 Atom Wasser enthält, weil diese Aetherart, welche in farblosen Blättern krystallisirt, bei der Analyse die folgenden Resultate gab:

	Gefunden.	Berechnet.
C^{16}	43,75	44,23
H^8	3,74	3,68
Cl	15,78	16,12
N	7,69	6,44
O^8	31,14	29,53,

welche mit der Formel $C^4H^5O + C^{12}H^3ClO^2\ddot{N}$ übereinstimmen.

Chlornicen. Wird die Chlorniceinsäure mit einem Ueberschuss von kaustischem Kalk oder kaustischem Baryt destillirt, so geht zuerst eine etwas braun gefärbte Flüssigkeit über, worauf die Destillation aufhört; wird sie aber dann mit einem stärkeren Feuer fortgesetzt, so condensirt sich in dem Retortenhalse ein festes citronengelbes Product, und in der Retorte bleibt ein kohliger Rückstand und Chlorcalcium. Dieses letztere Destillat ist ein Kohlenwasserstoff, welcher in grösserer oder geringerer Quantität Chlor-haltig ist, während das in niedriger Temperatur überge-

hende Destillat hauptsächlich von einem Chlor-haltigen Kohlenwasserstoff ausgemacht wird, welcher, da er sich in höherer Temperatur durch Einwirkung der Luft verändert, von Benzin dadurch befreit werden muss, dass man ihn in einer Atmosphäre von Kohlensäure oder Wasserstoffgas bis zu + 90° erhitzt und darauf bei + 290° bis 295° abdestillirt, in welcher Temperatur er dann grösstentheils übergeht, mit Zurücklassung von einer festen Masse und eines neuen durch den Zutritt der Luft gebildeten Körpers. Der auf diese Weise hervorgebrachte Körper ist *Chlornicén* genannt worden. Er ist eine farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit, die sich in der Luft bald verändert und färbt, und welche bei + 10° ein specif. Gewicht von 1,141 hat. Sie kocht bei + 292 bis 294°, und hat in Gasform ein specif. Gewicht von 9,705, während mit der Annahme, dass sich die Volumina zur Hälfte condensirt haben, das Berechnete = 6,98 ist. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.					Berechnet.
C^{10}	61,06	60,76	60,55	60,64	60,53	60,0
H^{5}	5,78	5,43	5,66	5,40	5,35	5,0
Cl	34,61	34,72	34,76	24,72	34,64	35,0.

Nitrochlornicén.

Kocht man das Chlornicén mit rauchender Salpetersäure, so wird es mit Heftigkeit davon angegriffen, und setzt man dann 36 procentigen Spiritus hinzu, so löst sich der neu gebildete Körper, welcher *Nitrochlornicén* genannt worden ist, auf mit einer gleichzeitig gebildeten harzartigen Masse, und da diese harzige Masse in Alkohol weit schwerer löslich ist als das Nitrochloricén, so kann dieses durch einige Umkrystallisationen mit Alkohol rein erhalten werden, in welchem Zustande dasselbe dann lange,

seideglänzende und etwas gelbgefärbte Nadeln bildet, welche in Alkohol und in Aether unlöslich sind, und bei der Analyse zusammengesetzt gefunden wurden aus:

	Gefunden.			Berechnet.
C^{10}	40,87	40,96	—	41,37
H^4	2,68	2,98	—	2,75
N	8,65	8,59	8,77	9,65
Cl	24 42	23,75	—	24,13
O^4	23,38	23,72	—	22,10

was mit der Formel $C^{10}H^4ClO\ddot{\ddot{N}}$ übereinstimmt. Löst man dieses Nitrochlornicén in Alkohol auf und leitet nach einem Zusatz von Alkohol Schwefelwasserstoff hinein, so nimmt die Flüssigkeit eine ins Violette sich ziehende hyacinthrothe Farbe an, und wiederholt man das Einleiten des Schwefelwasserstoffs so weit, dass sich noch nichts absetzt, so erhält man, wenn nun die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit schwacher Chlorwasserstoffsäure behandelt und die Flüssigkeit filtrirt wird, ein goldgelb gefärbtes Liquidum, worin das Salz einer neuen Base enthalten ist, welche St. Evre *Chlornicin* genannt hat, die aber

Chlornicin-Ammoniak.

nach unserer Benennungsweise *Chlornicin-Ammoniak* genannt werden muss. Diese Base schlägt sich nieder, wenn man die Lösung des Chlornicin-Chlorammoniums mit Ammoniak vermischt, in Gestalt von braunen Flocken, die sich in einem Ueberschuss von Wasser auflösen. Die Zusammensetzung wurde folgendermaassen gefunden:

	Gefunden.	Berechnet.
C^{10}	51,54	52,18
H^6	5,61	5,21
Cl	29,58	30,43
N	13;39	12,18,

was mit der Formel $NH^3 + C^{10}H^3Cl = nic_{Cl}Ak$ übereinstimmt.

Das Chlornicin-Chlorammonium krystallisirt in feinen prismatischen und etwas gelben Nadeln, die sich zu 3 und 3 um ein Centrum gruppiren. Es löst sich leicht in Wasser und die Lösung färbt sich sowohl in der Luft als auch in einem verschlossenen Gefässe durch Sonnenlicht bald braun, indem es zersetzt wird. Die Lösungen der Salze dieser Base werden sowohl durch die Chloride von Platin und Quecksilber als auch durch Gerbsäure gefällt. Das Chlornicin-Chlorammonium wurde bei einer vollständigen Analyse nach der Formel $C^{10}H^7Cl^2N = nic_{Cl}AmCl$ zusammengesetzt gefunden. Das Chlornicinammonium-Platinchlorid wurde nach einer ebenfalls vollständigen Analyse nach der Formel $nic_{Cl}AmCl + PtCl^2$ zusammengesetzt gefunden. Es schlägt sich körnig und dunkelgelb gefärbt nieder, und ist ein wenig in Aether löslich. Das essigsaure Chlornicin-Ammoniumoxyd $= nic_{Cl}\dot{A}m\bar{A}$, ist ebenfalls vollständig analysirt worden. Es wird erhalten, wenn man ein Chlornicin-Ammoniak, welches nach der Fällung so rasch wie möglich ausgewaschen und unter der Luftpumpe im Dunklen rasch ausgetrocknet worden ist, in Essigsäure auflöst und die Lösung im luftleeren Raume über Schwefelsäure an einen dunklen Ort verdunstet. Es krystallisirt in vierseitigen Prismen, ist schwach gelblich, und verändert sich leicht durch Feuchtigkeit und durch den Zutritt der Luft.

Paranicén.

Im Vorhergehenden ist angeführt worden, dass bei der Destillation der Chlornicinsäure mit einem Ueberschuss von Baryt oder Kalk in höherer Tempe-

ratur ein Chlor-freier Körper gebildet werde. Derselbe ist *Paranicén* genannt worden. Er ist fest, citronengelb, besitzt einen starken Geruch und Geschmack, löst sich in Alkohol und in Aether auf, und krystallisirt in grossen Blättern. Von anhängendem Chlornicén wird er dadurch gereinigt, dass man ihn zwischen Löschpapier presst und dann in der Rothglühhitze über kaustischen Kalk sublimirt. Er hat 1,24 specif. Gewicht, kocht bei + 365° und das Gas davon hat 4,79 specif. Gewicht, was voraussetzt, dass sich die einfachen Atomenvolumen wenn die Formel = $C^{20}H^{12}$ ist, zu $\frac{1}{4}$ condensirt haben, wonach das berechnete specif. Gewicht = 4,62 sein würde. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.					Berechnet.
C^{20}	87,84	90,96	90,84	90,40	90,90	90,90
H^{12}	6,08	8,96	9,07	9,09	9,05	9,10,

woraus entweder $C^{20}H^{12}$ oder $C^{10}H^{6}$ oder $C^{5}H^{3}$ als Formel dafür hervorgeht.

Nitroparanicén. Das Paranicén wird von rauchender Salpetersäure heftig angegriffen und dabei aufgelöst, und beim Erkalten schiessen aus der Lösung nadelformige Krystalle von einen neuen Körper an, welcher *Nitroparanicén* genannt worden ist. Dieser Körper ist in Alkohol und in Aether löslich, und wird durch wiederholte Umkrystallisationen damit von einem eingemengten Harz befreit. Die Zusammensetzungsformel des Nitroparanicéns ist = $C^{20}H^{11}NO^{4}$, oder vielleicht richtiger = $C^{20}H^{11}O\ddot{N}$, indem darin durch die Analyse gefunden wurden:

	Gefunden.		Berechnet.
C^{20}	67,64	67,62	67,79
H^{11}	5,88	5,86	6,21
N	8,16	8,07	7,91
O^{4}	18,32	18,45	18,09.

Behandelt man dieses Nitroparanicén auf dieselbe Weise, wie das Nitrochlornicén, mit Ammoniak und mit Schwefelwasserstoff, so erhält man ein neues Alkaloid, welches *Paranicin* genannt worden ist, aber welches ich Paranicin-Ammoniak nennen will. Es schlägt sich aus seiner Lösung in Chlorwasserstoffsäure, wenn man sie mit Ammoniak vermischt, in Gestalt von hellgelben Flocken nieder, welche in Wasser unlöslich sind, sich aber in Aether auflösen. Verdunstet man die Lösung des frisch gefällten Paranicins in Aether, so verwandelt sie sich in ein ambragelbes Oel, welches in verdünnter Chlorwasserstoffsäure löslich ist und daraus durch Ammoniak in schneeähnlichen Flocken niedergeschlagen wird, die sich leicht in kaltem Aether auflösen, aber aus diesem beim Verdunsten in fester Form zurückbleiben, ohne vorher den intermediären Zustand anzunehmen. Diese Base wurde zusammengesetzt gefunden aus: Paranicin-Ammoniak.

	Gefunden.		Berechnet.
C^{22}	81,30	81,38	81,63
H^{15}	8,85	8,79	8,84
N	9,51	—	9,53,

was mit der Formel $C^{20}H^{15}N$ = *pnic*Ak übereinstimmt.

Paranicin-Chlorammonium = *pnic*AmCl ist vollständig analysirt worden. Es bildet kleine octaëdrische Krystalle, die sich auch in kaltem Wasser lösen. Es verändert sich in der Luft, durch Wärme und durch Licht, wiewohl nicht so leicht, wie das Chlornicein-Chlorammonium.

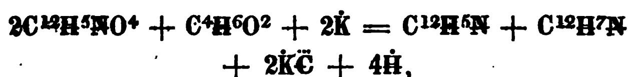
Paranicinchlorammonium-Platinchlorid = *pnic*AmCl + $PtCl^2$ ist ebenfalls vollkommen analysirt worden. Es schlägt sich krystallinisch nieder und ist nur wenig in Aether löslich.

Paranicin-Ammoniak gibt mit Salpetersäure, Es-

sigsäure und Oxalsäure lösliche und krystallisirbare Verbindungen, die aber nicht genauer untersucht worden sind.

Stickstoffhaltige Derivate von Benzin.

Laurent und Gerhardt[1]) haben stickstoffhaltige Derivate vom Benzin (Benzol, Phéne) untersucht. Als Mitscherlich das Stickstoffbenzid = $C^{12}H^5N$ entdeckte, zeigte es sich nur durch den Mangel an Sauerstoff in seiner Zusammensetzung von dem Nitrobenzid = $C^{12}H^5NO^4$ verschieden. Seine Bildung durch Destillation des Nitrobenzids mit einer Lösung von Kali in Alkohol blieb jedoch unerklärt, bis Hoffmann die Vermuthung aussprach, dass gleichzeitig mit den Bestandtheilen des Alkohols auch Anilin gebildet werden dürfte:



$$2C^{12}H^5NO^4 + C^4H^6O^2 + 2\dot{K} = C^{12}H^5N + C^{12}H^7N + 2\dot{K}\ddot{C} + 4\dot{H},$$

welche Erklärung aber nicht mit dem übereinstimmte, was die Versuche auswiesen. Zinin[2]) zeigte dann, dass dabei zuerst ein anderer Körper, das Azoxybenzid = $C^{12}H^5NO$, gebildet wird; aber da dieser Körper fast farblos ist, wiewohl er sich aus einer dunkel gefärbten Lösung absetzt, so haben Laurent und Gerhardt die Erklärung in der Bildung desselben mit der Annahme gesucht, dass sich eine andere Portion Azobenzid mit Sauerstoff und mit Wasser vereinige, wodurch ein nach der Formel $C^{12}H^7\ddot{N}O^8$ zusammengesetzter Körper gebildet und in dem Kali aufgelöst erhalten werden müsste, welche Körper aber wiederum die Bildung eines dritten Körpers = $C^{12}H^8O^8$ voraussetzen würde, welchen sie dann mit solchen schwar-

1) Revue scientif. XXXIV, 420.
2) Berzel. Jahresb. XXVI, 808.

zen Säuren vergleichen, in welchen Sauerstoff und Wasserstoff in einem solchen Verhältnisse enthalten sind, wie diese Grundstoffe Wasser bilden. Diese Erklärung ist inzwischen eben sowohl wie die frühere durch zukünftige Versuche factisch darzulegen, indem mit den von ihnen angegebenen Lehren wohl Keiner zufrieden sein dürfte.

Kocht man das Azoxybenzid mit Salpetersäure, so erhält man einen gelben, in siedendem Alkohol und Aether wenig löslichen Körper, der sich aber aus diesem Lösungsmitteln in krystallinischen gelben Flocken absetzt, und welcher aus seiner Lösung in Salpetersäure in kleine Nadeln anschiesst. Dieser Körper, welchen Laurent und Gerhardt *Nitroazoxybenzid* nennen, wurde zusammengesetzt gefunden aus: **Nitroazoxybenzid.**

	Gefünden.	Berechnet.
C^{24}	58,8	59,2
H^9	3,6	3,7
N^5	16,5	17,3
O^6	—	19,8,

was der Formel $C^{24}H^9N^5O^6$ entspricht, wonach aber die Verff. die Formel $C^{24}H^9\ddot{N}N^2O^2$ aufstellen. — Dieses Nitroazoxybenzid wird von einer Lösung von Kali in Alkohol rasch angegriffen und man erhält eine rothbraune Lösung, aus welcher Wasser einen rothgelben Körper niederschlägt, der sich, wenn man ihn mit Alkohol abwäscht, trocknet und in siedendem Terpenthinöl auflöst, aus diesem beim Erkalten in Gestalt eines orangerothen Krystallpulvers wieder absetzt. Es wird dann mit Aether gewaschen, worin es gleichwie in Alkohol fast unlöslich ist. Bei der Analyse dieses neu gebildeten Products, welches aber noch mit ein wenig Terpenthinöl verunreinigt

war, erhielten Laurent und Gerhardt folgende Resultate:

	Gefunden.	Atom.	Berechnet.	Atom.	Berechnet.
Kohlenstoff	70,1	24	70,4	24	68,2
Wasserstoff	4,5	19	4,6	18	4,2
Stickstoff	17,5	5	17,2	6	19,9
Sauerstoff	7,8	2	7,8	2	7,7,

wonach sie die Formel $C^{24}H^{9}N^{5}O^{2}$ als den richtigen Ausdruck dafür betrachten, theils weil die Einmischung von Terpenthinöl nothwendig einen zu grossen Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff veranlassen müsse, und theils weil diese Formel das neue Product in dasselbe Verhältniss zum Nitroazoxybenzid stelle, in welchem Azoxybenzid zum Nitrobenzid stehe. Der hier in Rede stehende Körper, welcher noch keinen Namen erhalten hat, wird durch Hitze zersetzt. Bei seiner Bildung entwickelt sich kein Ammoniak. Lässt man aber die Lösung des Kali's in Alkohol längere Zeit einwirken, so färbt sich die Flüssigkeit schön blau, welche Farbe durch einen Zusatz von Wasser verschwindet.

Wird das Azoxybenzid mit Brom behandelt, so erhält man eine gelbe Verbindung, die sich in Alkohol wenig auflöst, leicht schmilzt und dann beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Bei der Analyse wurden nur die Gehalte von Kohlenstoff zu 46,7, von Wasserstoff zu 2,7 und von Brom zu 31,9 Procent bestimmt, woraus folgt, dass sie ein Azoxybenzid ist, welches mehr als ein doppelatom Brom enthält, weil in einem solchen Falle 51,9 Proc. Kohlenstoff, 3,2 Proc. Wasserstoff und 28,8 Proc. Brom hätten gefunden werden müssen.

Nitroazobenzid. Durch Behandlung des Stickstoffbenzids mit Salpetersäure werden zwei neue Verbindungen gebildet.

Die eine davon, welche Laurent und Gerhardt *Nitroazobenzid* nennen, wird erhalten, wenn man das Stickstoffbenzid mit rauchender Salpetersäure übergiesst und das Gemisch gelinde erwärmt, bis die Einwirkung beginnt, worauf man es abkühlen lässt, wobei sie dann in rothen Nadeln daraus anschiesst. Nach dem Abgiessen der sauren Flüssigkeit wäscht man diese Krystalle mit gewöhnlicher Salpetersäure und darauf mit Wasser. Dann kocht man sie mit Alkohol, welcher ein Gemisch von den beiden Producten, die durch Einwirkung von Salpetersäure auf Stickstoffbenzid gebildet worden, ungelöst zurücklässt, aber das Nitroazobenzid auflöst und dieses wiederum beim Erkalten in kleinen etwas blattförmigen Nadeln absetzt. Werden diese nun mit Alkohol und Aether gewaschen, so ziehen diese einen ölartigen Körper aus, während das Nitroazobenzid rein zurückbleibt.

Dieses Nitroazobenzid ist blass orangegelb, schmilzt beim Erhitzen und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Von Alkohol wird es schwieriger als Stickstoffbenzid aber dagegen leichter als Binitroazobenzid aufgelöst. Ausserdem ist es leichter schmelzbar als das letztere. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{24}H^{9}N^{3}O^{4}$, welcher aber Laurent und Gerhardt die Gestalt von $C^{24}H^{9}N^{2}\ddot{N}$ geben. Bei der Analyse fanden sie:

	Gefunden.	Berechnet.
C^{24}	62,5	63,4
H^{9}	3,9	3,9
N^{3}	18,1	18,5
O^{4}	—	14,2.

Kocht man das Stickstoffbenzid mehrere Minuten lang mit rauchender Salpetersäure, so schiesst aus der gebildeten Flüssigkeit beim Erkalten *Binitroazobenzid* Binitroazobenzid.

an. Dieses wird auf dieselbe Weise gereinigt, wie der vorhergehende Körper, und dann mit siedendem Alkohol oder warmer rauchender Salpetersäure umkrystallisirt, woraus es beim Erkalten in kleinen orangerothen Nadeln anschiesst. Es schmilzt in der Wärme zu einem blutrothen Liquidum und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Vom Alkohol und Aether wird es wenig aufgelöst. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{24}H^{8}N^{4}O^{8}$, welcher aber Laurent und Gerhardt die Gestalt von $C^{24}H^{6}N^{2}\dddot{N}^{2}$ geben. Sie fanden darin bei der Analyse:

	Gefunden.	Berechnet.
C^{24}	52,4	52,9
H^{8}	2,9	2,9
N^{4}	—	21,7
O^{8}	—	22,5.

Diphenin. Wird dieses Binitroazobenzid siedend mit Alkohol und Ammoniumsulfhydrat behandelt, ein Theil des Alkohols abgedunstet, dann Wasser und hierauf ein Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt, filtrirt und nun die noch warme Flüssigkeit mit Ammoniak vermischt, so schlägt sich ein neu gebildetes Alkaloid nieder, welches Laurent und Gerhardt *Diphenin* nennen, und welches durch Umkrystallisiren mit Schwefelsäure gereinigt werden kann, womit es ein in kaltem Wasser unlösliches Salz bildet, welches dann mit Wasser gewaschen, in siedendem und mit etwas Chlorwasserstoffsäure versetzten Wasser aufgelöst und nun mit Ammoniak ausgefüllt wird.

Dieses Diphenin ist gelb gefärbt, löst sich in Chlorwasserstoffsäure mit rother Farbe auf, und wurde bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Berechnet.
C^{24}	67,0	67,9
H^{12}	5,8	5,7
N^{4} (Verlust)	27,2	26,4

wonach Laurent und Gerhardt dasselbe mit der Formel $C^{24}H^{12}N^{4}$ repräsentiren, welche mit der Annahme, dass es ein gepaartes Ammoniak ist, das Ansehen von $NH^{3} + C^{24}H^{9}N^{3}$ bekommt, gleichwie sie auch das dunkel carmoisinfarbige Platindoppelsalz, worin sie 9,4 Proc. N und 30,5 Proc. Pt fanden (während die Rechnung 9,0 Proc. N und 31,6 Proc. Pt gibt), mit der Formel $C^{24}H^{12}N^{4} + 2HCl + 2PtCl^{2}$ ausdrücken. Aber ich sollte doch glauben, dass die Anzahl der Elemente in diesen beiden Formeln auf die Hälfte herabgesetzt werden müsse, wodurch die Formel für das neue Alkaloid $= C^{12}H^{5}N^{2} + Ak$ und die für das Platindoppelsalz $= C^{12}H^{5}N^{2}\ AmCl + PtCl^{2}$ werden würde.

In Bezug auf diese Versuche gehen Laurent und Gerhardt in einige theoretische Speculationen ein, und stellen zuletzt folgende Gesetze auf: 1) Wenn aus einem Kohlenwasserstoff H austritt und durch $\dot{N}$, $\ddot{N}$ oder $\dddot{N}$ ersetzt wird, so fährt der neue Körper fort, neutral zu bleiben, gleichwie es der ursprüngliche Kohlenwasserstoff war. 2) Wird dagegen in einem Kohlenwasserstoff das H durch NH^{2} ersetzt, so geht der neu gebildete Körper in ein Alkoloid über. 3) Vereinigt sich ein Kohlenwasserstoff oder ein davon abstammendes Product mit Sauerstoff, ohne dass dabei eine Substitution stattfindet, so wird eine Säure gebildet.

Laurent und Gerhardt [1]) haben einige der Verbindungen untersucht, welche auf Kosten der Phanolsäure (Carbolsäure, Phensäure, Hydrat der Phenyle) gebildet werden, und welche Stickstoff enthalten. Stickstoffhaltige Derivate der Phanolsäure.

1) Revue scientif. XXXIV, 417.

Binitrodiphenaminsäure.

Behandelt man das phenolsalpetersaure (Laurent's und Gerhard's nitrophenessaures) Ammoniumoxyd mit Ammoniumsulfhydrat, so wirken sie heftig auf einander ein, und darauf setzen sich aus der fast schwarzen Masse schwarzbraune Krystalle ab, welche rein erhalten werden, wenn man Essigsäure im Ueberschuss zu der Lösung setzt, um das Schwefelammonium zu zersetzen, die Flüssigksit kocht und den abgeschiedenen Schwefel abfiltrirt, worauf sie beim Erkalten anschiessen und durch Umkrystallisirungen mit Wasser weiter gereinigt werden. Diese schwarzbraunen Krystalle, welche sechsseitige Prismen bilden, sind eine neue Säure, welche Laurent und Gerhardt *Binitrodiphenaminsäure* nennen, indem sie dafür bei der Analyse die folgende Zusammensetzung fanden:

	Gefunden.	Berechnet.
C^{24}	42,0	41,8
H^{16}	4,6	4,6
N^{4}	16,5	16,2
O^{16}	36,9	37,4

welche der Formel $C^{24}H^{12}N^{4}O^{12} + 4\dot{H}$ entspricht, weil bei + 110° die $4\dot{H}$ daraus ausgetrieben werden können. Sie fanden diesen Wassergehalt = 10,8 Proc., während er nach der Rechnung = 10,4 Proc. ist. Zufolge dieser Formel kann man sagen, dass in der krystallisirten Phanolsäure = $C^{12}H^{4}N^{2}O^{9}$, wenn man diese Anzahl der Atome verdoppelt, $2\dddot{N}$ gegen $2NH^{2}$ ausgewechselt worden seien, um die neue Säure zu bilden. Da aber eine solche Ansicht nur mit Substitutions-Ansichten vereinbar ist, und da dieses Product, gleichwie viele andere, noch wohl fernere Untersuchungen erfordert, ehe alle Paarungs-Elemente darin mit grösserer Sicherheit vorgelegt

werden können, so dürfte eine dafür schon jetzt aufgestellte Zusammensetzungsformel als gar zu frühzeitig gegeben angesehen werden müssen, wiewohl der Name, um die Wissenschaft nicht mit neuen zu überladen, noch als von den Entdeckern der Verbindung ausgegangen beibehalten werden kann.

Die Binitrodiphenaminsäure löst sich wenig in kaltem Waser, aber leicht in Alkohol und Aether. In der Wärme gibt sie zuerst ihr Wasser ab, schmilzt dann, und entwickelt hierauf einige farblose Blätter und ein braunes Oel, und zuletzt bleibt eine voluminöse Kohle zurück. Beim Behandeln mit Kali löst sie sich mit rothbrauner Farbe auf, und die Lösung gibt beim freiwilligen Verdunsten dunkelrothe, warzenähnliche Krystalle, welche in Wasser und in Alkohol leicht löslich sind, und welche nach der Formel $C^{24}H^{11}N^{4}O^{11}K$ zusammengesetzt sind, indem er darin 10,7 Proc. Kali fand, während die Rechnung 11,7 Proc. fordert. Von Ammoniak wird die Säure mit dunkelrother Farbe aufgelöst, aber beim Verdunsten geht das Ammoniak weg, mit Zurücklassung der Säure. Die Lösung in Ammoniak gibt mit essigsaurem Baryt rothbraune und wenig lösliche Krystallblätter, welche das Barytsalz der Säure sind. Kalksalze werden nicht durch die Lösung der Säure in Ammoniak gefällt, aber essigsaures Bleioxyd gibt einen orangebraunen, und essigsaures Kupferoxyd einen grüngelben Niederschlag. Salpetersaures Silberoxyd gibt einen dunklen gelbbraunen Niederschlag, welcher, wenn man die Lösungen warm vermischt, in Blättern krystallisirt, die nach dem Trocknen im Wasserbade bei der Analyse zusammengesetzt gefunden wurden aus:

	Gefunden.		Berechnet.
C^{24}	34,7	—	34,7
H^{11}	2,6	—	2,5
Ag	26,2	26,6	26,0
N^{4}	—	—	13,5
O^{12}	—	—	23,2,

was der Formel $C^{23}H^{11}N^{4}O^{11}\dot{A}g$ entspricht.

Phenide. Ausgehend, wie es scheinen will, von der Zusammensetzungsformel der krystallisirten Phanolsäure, welche ausweist, dass die Säure $= C^{12}H^{5}O + \dot{H}$ $= C^{12}H^{6}O^{2}$ zwei Atome Sauerstoff enthält, und in sofern auf diese Weise mit Alkohol verglichen werden kann, dass sie beide gleichviel Sauerstoff enthalten, und dass die krystallisirte Phanolsäure ein Hydrat von der wasserfreien Säure sein kann, gleichwie man den Alkohol für das Hydrat von Aether hält, haben Laurent und Gerhardt [1]) einige andere Reactions-Verhältnisse von der Phanolsäure und den Derivaten davon studirt, durch welche, wie sie annehmen, eine eigenthümliche Klasse von Körpern gebildet werden soll, welche sie *Phenide* nennen, und deren Bildungsweise der von Aetherarten, Amiden u. s. w. analog sein soll.

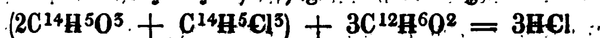
Benzoesaures-Phenyloxyd. Benzophenid. Behandelt man Benzoebiacichlorid (Chlorbenzoyl) und krystallisirte Phanolsäure mit einander, so findet in der Kälte keine wechselseitige Wirkung statt, aber beim Erhitzen wird Chlorwasserstoffsäuregas entwickelt, und wenn man mit dem Zusatze des benzoebiacichlorids so lange fortfährt, bis sich kein Chlorwasserstoffsäuregas mehr entwickelt, so erstarrt das Product beim Erkalten krystallinisch. Wird dieses Product dann mit einem Gemisch von Alkohol und

1) Revue scientif. XXXIV, 429.

von Aether behandelt, so erhält man eine Lösung, aus welcher beim Verdunsten ein Körper in Nadeln anschiesst, welchen Laurent und Gerhardt *Benzophenid* nennen. Dabei setzt sich jedoch gewöhnlich zuerst ein ölartiger Körper ab, der nur Benzoesäure-Aether zu sein scheint, und welcher etwas von dem neu gebildeten Product aufgelöst enthält. Das Benzophenid wurde zusammengesetzt gefunden aus:

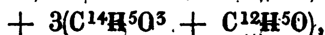
	Gefunden.	Berechnet.
C^{26}	78,4	78,7
H^{10}	5,0	5,0
O^{4}	16,6	16,3,

wonach Laurent und Gerhardt die Zusammensetzung desselben mit der Formel $C^{26}H^{10}O^{4}$ ausdrücken. Aber da dieser Körper nichts anderes als benzoësaures Phenyloxyd [1]) ist, gebildet in folgender Art:



$$(2C^{14}H^{5}O^{3} + C^{14}H^{5}Cl^{3}) + 3C^{12}H^{6}O^{2} = 3HCl$$

Benzoebiacichlorid. Phanolsäure.



$$+ 3(C^{14}H^{5}O^{3} + C^{12}H^{5}O),$$

Benzoësäure. Phenyloxyd.

was am deutlichsten durch sein Verhalten gegen Kali dargelegt wird, so scheint mir auch der Name dieser Natur entsprechend in benzoësaures Phenyloxyd verändert werden zu müssen, welcher, da die Benzoësäure selbst wahrscheiulich eine mit Phenyl gepaarte Oxalsäure ist, vielleicht am richtigsten gegen phenyloxalsaures Phenyloxyd vertauscht werden kann, indem $C^{26}H^{10}O^{4} = C^{12}H^{5}O + C^{14}H^{6}O^{3} =$ Phen + *phen*$\ddot{C}$.

1) Das Phenyloxyd ist hier gleich mit der wasserfreien Phanolsäure. Der Name Phanolsäure muss vielleicht am richtigsten gegen Phenyloxyd vertauscht werden, welches Oxyd, übereinstimmend mit unseren Kenntnissen über gewisse andere Oxyde z. B. Nickeloxydul, sich sowohl mit Säuren als auch mit Basen vereinigen kann.

Das benzoësaure Phenyloxyd krystallisirt in farblosen glänzenden Prismen, schmilzt bei + 66° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch, und es scheint unverändert destillirt werden zu können. Es ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und wird aus diesem durch Wasser wieder in Flocken niedergeschlagen. Von Aether wird es leicht aufgelöst. Es ist unlöslich sowohl in siedendem Ammoniak, als auch in Kalilauge, aber durch Schmelzen mit Kalihydrat werden phanolsaures und benzoësaures Kali gebildet. Concentrirte Schwefelsäure setzt die Bestandtheile desselben um, wodurch Benzoësäure und Phanolschwefelsäure gebildet werden. Durch Chlorwasserstoffsäure wird es nicht verändert und von siedender Salpetersäure wird es schwierig angegriffen. Brom zersetzt das benzoësaure Phenyloxyd unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure. Das neu gebildete Product, welches leicht schmelzbare Nadeln bildet, die sich leicht in Alkohol und in Aether lösen, enthält nach der Analyse 49,9 Proc. Kohlenstoff und 2,8 Proc. Wasserstoff, welche, wie Laurent vorlegen, der Formel $C^{26}H^{8\frac{1}{2}}Br^{1\frac{1}{2}}O^{4}$ entsprechen, nach welcher der Gehalt an Kohlenstoff 49,3 und der des Wasserstoffes 2,7 Procent sein müsste. Ich für mein Theil würde vielmehr vermuthen, dass die Anzahl der Atome in dieser Formel verdoppelt werden müsse, wodurch die Formel $C^{52}H^{17}Br^{3}O^{8}$ erhalten wird, welche dann in $(C^{12}H^{5}O + C^{14}H^{5}O^{3}) + (C^{12}H^{2}Br^{3}O + C^{14}H^{5}O^{3}) = \dot{P}hen_{br}\ddot{B}z$ umgefasst werden kann, d. h. der Körper ist eine Verbindung von benzoësauren Phenyloxyd mit benzoësaurem Tribromphenyloxyd, von welchem letztern Oxyd wir eine entsprechende Chlorverbindung in der Trichlorphanolsäure (Acide chlorophenisique Laur.) bereits kennen.

Behandelt man die Phanolsalpetersäure (Acide nitrophenesique Laur.) mit Benzoëbiacichlorid in der Wärme, aber nur eine kurze Zeitlang, zieht man dann die noch im Ueberschuss vorhandene Phanolsalpetersäure mit verdünntem Ammoniak aus, und wird der Rückstand nach dem Auswaschen mit kaltem Alkohol in siedendem Alkohol aufgelöst, so schiessen aus dieser Lösung beim Erkalten gelbe rhombische Tafeln an, welche sich in Aether aber nicht in Wasser lösen, und welche zusammengesetzt gefunden wurden aus: Binitrobenzophenid.

	Gefunden	Berechnet
C^{26}	54,1	54,5
H^{8}	2,7	2,7
$\ddot{N}^{2}$	—	9,7
O^{12}	—	33,1,

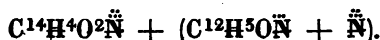
wonach Laurent und Gerhardt das Product mit der Formel $C^{26}H^{8}\ddot{N}^{2}O^{4}$ repräsentiren und der Verbindung den Namen *Binitrobenzophenid* geben. Mir will es jedoch scheinen, als wäre dieses Product eine Verbindung von 1 Atom Benzoësäure und 1 Atom wasserfreier Phanolsalpetersäure $= C^{14}H^{5}O^{3} + C^{12}H^{3}N^{2}O^{9} = \bar{B}z + C^{12}H^{5}O\ddot{N} + \ddot{N}$. Siedendes kaustisches Kali soll diese Verbindung auflösen und sich dabei gelb färben.

Wird dagegen Pikrinsalpetersäure (Pikrinsäure Laur.) mit Benzoëbiacichlorid auf dieselbe Weise behandelt, wie bei der vorhergehenden Verbindung angeführt worden ist, und wird das gebildete Product mit Alkohol so lange gewaschen, bis sich dieser nicht mehr dabei färbt, so erhält man nach dem Auflösen in siedendem Alkohol eine Verbindung, welche in goldgelben rhombischen Tafeln anschiesst, und diese Trinitrobenzophenid.

Verbindung nennen Laurent und Gerhardt *Trinitrobenzophenid,* in Folge der von ihnen dafür gefundenen procentischen Zusammensetzung:

	Gefunden.	Berechnet.
C^{26}	46,6	46,8
H^7	2,1	2,1
N^3	—	12,6
O^{16}	—	38,5

Aber da keine solche Reactions-Verhältnisse damit geprüft worden sind, dass man daraus die Art und Beschaffenheit der sie constituirenden Theile erschliessen könnte, sondern deswegen nur nach der supponirten Anzahl von Atomen der Elemente ein Schluss darüber gemacht werden kann, so glaube ich bemerken zu müssen, dass diese gerade in einem solchen Verhältnisse darin vorkommen, dass es eine Verbindung von 1 Atom wasserfreier Benzoësalpetersäure und 1 Atom wasserfreier Phanolsalpetersäure ausweist:



$$C^{14}H^4O^2\ddot{N} + (C^{12}H^5O\ddot{N} + \ddot{N}).$$

Laurent und Gerhardt stellen dagegen die Formel $C^{26}H^7\dddot{N}^3O^4$ dafür auf. Die Verbindung schmilzt in der Wärme und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Beim stärkeren Erhitzen detonirt sie. In siedenden Wasser ist sie unlöslich. Von kaltem Aether wird sie nur unbedeutend, aber von siedendem etwas mehr aufgelöst. Siedendes Ammoniak färbt sich damit gelb, aber der grössere Theil derselben erfährt dadurch keine Veränderung. Siedende Kalilauge löst sie mit dunkler rothgelber Farbe auf, und Säuren scheiden daraus krystallinische Flocken ab.

Chlorhydrophenid. Lässt man phosphorsuperchlorid auf krystallisirte Phanolsäure einwirken, so entstehen Chlorwasserstoffsäure, Phosphoracichlorid und eine dickflüssige,

schwere Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser ist. Sie destillirt in höherer Temperatur, aber sie wird dabei dem grösseren Theil nach zersetzt. Durch Kochen mit Wasser wird sie zersetzt, aber viel leichter, wenn man etwas kaustisches Kali zusetzt. Laurent und Gerhardt vermuthen, dass die Zusammensetzung des reinen Products = $C^{12}H^{5}Cl$ sei und nennen diese Verbindung *Chlorhydrophenid*.

Laurent und Gerhardt haben ferner gefunden, dass wenn man die Phanolsalpetersäure mit Phosphorsuperchlorid in der Wärme behandelt, sich Chlorwasserstoffsäure, Phosphoracichlorid und ein unlösliches gelbes Oel bilden, welches letztere schwerer als Wasser ist, und welches nach einigen Tagen in eine Krystallmasse übergeht, welche durch Auflösen in warmem Wasser gereinigt wird. Diese Verbindung nennen sie *Binitrochlorhydrophenid*. Sie bemerken auch, dass die Phanolschwefelsäure zu der krystallisirten Phanolsäure in demselben Verhältnisse stehe, wie das saure schwefelsaure Aethyloxyd zu dem Alkohol. Binitrochlorhydrophenid.

In den Abhandlungen, worin Laurent und Gerhardt die vorstehenden Resultate mitgetheilt haben, sind sie zur Erklärung der Verbindungen von ganz anderen theoretischen Ansichten ausgegangen, als welche ich hier verfolgt habe. Ausserdem haben sie es nicht unterlassen, auch hier, wie in den meisten von ihnen publicirten Abhandlungen, die Berzelius'sche dualistische Theorie zu apostrophiren, was wohl nur in sofern als ein Verdienst anzunehmen ist, dass sie nicht mit ihrem unitären System harmoniren kann. Um unnöthige Weitläuftigkeiten zu vermeiden, so habe ich ihre Erklärungsweise nicht angeführt, gleichwie auch nicht die neuen Gesetz-Pa-

ragraphen, welche von ihnen in Folge ihrer Untersuchungen den unitären Chemikern zur Annahme anbefohlen werden. Diese Gesetze, welche nicht in die Sprache übersetzt werden können, welche von anderen Chemikern verstanden wird, mögen daher von Wissbegierigen in den Originalquellen aufgesucht und begründet werden.

Fettsäure mit Salpetersäure gibt Brenzweinsäure.

Schlieper [1]) hatte vermuthet, dass die Salpetersäure mit der Fettsäure eine ähnliche Verbindung eingehen werde, wie wir bereits in der Benzoësalpetersäure kennen, und er studirte daher die Einwirkung der Salpetersäure auf Fettsäure und fand dabei, dass wenn man 20 bis 30 Theile Salpetersäure von 1,4 specif. Gewicht in einem Kolben mit 1 Theil Fettsäure erwärmt, sich wohl ein wenig salpetrige Säure entwickelt, woraus hervorgeht, dass die Fettsäure dadurch verändert wird, dass aber, wenn man nach einem 2 bis 3 stündigen Kochen eine grössere Menge Wasser hinzusetzt, sich die Fettsäure dem grössern Theil nach unverändert wieder absetzt. Er empfiehlt daher, wenn man eine gefärbte und unreine Fettsäure reinigen will, diese Säure mit 5 — 6 Theilen Salpetersäure siedend zu behandeln, und die Lösung dann mit Wasser zu vermischen, wodurch die Säure nun krystallinisch und rein abgeschieden wird. Setzt man dagegen die Einwirkung der Salpetersäure auf Fettsäure sehr lange Zeit fort, so verändert sich die letztere allmälig, aber zu 15 Grammen Fettsäure war bei seinen Versuchen ein 8 Tage langes Kochen erforderlich, ehe die Entwickelung von salpetriger Säure aufhörte. Wird die saure Flüssigkeit dann zur Trockne verdunstet, um alle Sal-

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 121.

petersäure auszutreiben, was zuletzt durch öfteres Zusetzen von Wasser vollendet werden muss, so erhält man, wenn die concentrirte Flüssigkeit ruhig stehen bleibt, Krystalle von einer Säure, welche sowohl für sich als auch in ihren Verbindungen mit Silberoxyd und mit Bleioxyd analysirt worden ist, und welche sich in ihrem Hydratzustande nach der Formel $C^5H^3O^3 + \dot{H}$ zusammengesetzt herausstellte, welche Zusammensetzung dieselbe ist, wie die der Brenzweinsäure, mit welcher sie auch in allen ihren physischen Eigenschaften übereinstimmte. Diese Brenzweinsäure ist auch das einzige Product, was dabei gebildet wird, und das Verhalten der Einwirkung der Salpetersäure auf Fettsäure scheint nur darin zu bestehen, dass Sauerstoff aufgenommen wird, und dass aus 1 Atom Fettsäure dann 2 Atome Brenzweinsäure gebildet werden, wie aus folgender Vorstellung zu ersehen ist:



$$C^{10}H^8O^3 + 5O = 2\dot{H}C^5H^3O^3.$$

Hardwick [1]) hat die Säure untersucht, welche durch Verseifung des Bassiaöls gebildet wird. Dieses Oel, welches durch Pressen der Samen von der auf dem Himalaja-Gebirge wachsenden Bassia latifolia gewonnen wird, ist etwas gelblich, aber es wird durch Licht farblos. Es besitzt einen schwachen aber nicht unangenehmen Geruch, hat bei gewöhnlicher Temperatur eine der Butter ähnliche Consistenz und ein specif. Gewicht = 0,958. Es schmilzt bei + 27 bis 30°, löst sich kaum in Alkohol von 0,84 auf, sowie auch nur unbedeutend in wasserfreiem Alkohol, aber dagegen ist es in Aether leicht löslich. Wird dieses Oel verseift und die fette Säure dann mit Wein- **Bassinsäure.**

1) Chem. Soc. Quat. Journ. II, 231.

säure abgeschieden, so erhält man diese Säure, welche *Bassinsäure* genannt worden ist, und welche nach wiederholten Umkrystallisationen mit Alkohol bei + 57°,2 schmilzt, aber deren Schmelzpunkt sich auf + 70°,5 vergrössert, wenn man sie wiederholt mit Aether umkrystallisirt. Die Säure ist nun weiss, krystallinisch und kann in einem Metallbade verflüchtigt werden, fast ohne alle Zersetzung. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.		Berechnet.
C^{36}	76,04	76,22	76,06
H^{36}	12,80	12,92	12,78
O^{4}	11,16	10,86	11,26,

was der Formel $C^{36}H^{35}O^{3} + \dot{H}$ entspricht.

Bassinsaures Kali krystallisirt in feinen, seideglänzenden Nadeln, löst sich sowohl in Alkohol als auch in einem Gemisch von Alkohol und Aether, und bildet mit Wasser eine Gelée.

Bassinsaures Natron scheidet sich aus Alkohol als eine Gelée ab, löst sich nicht in kaltem und nur unbedeutend in warmem Alkohol auf.

Bassinsaures Silberoxyd scheidet sich in Gestalt einer käsigen Masse ab, wenn man die Lösung des Kalisalzes mit Salpetersaurem Silberoxyd vermischt. Die Analyse dieses Salzes gab:

	Gefunden.			Berechnet.
C^{36}	54,72	54,74	55,00	55,24
H^{35}	9,16	9,01	9,09	8,95
O^{4}	—	—	—	8,19
Ag	27,56	27,67	00,00	27,62

welches Resultat die Formel $\dot{A}gC^{36}H^{35}O^{3}$ gibt und dadurch die Formel für die Säure bestätigt.

Bassinsaure Baryterde, $\dot{B}aC^{36}H^{35}O^{3}$, ist ebenfalls

vollständig analysirt werden. Sie Schlägt sich in Gestalt eines weissen, glänzenden, halbkrystallinischen Pulvers nieder, wenn man eine Lösung von Chlorbarium in die Lösung von bassinsaurem Kali in Alkohol tropft. Sie ist sowohl in Alkohol als auch in Aether unlöslich.

Leitet man einen Strom von trocknem Chlorgas in Bassinsäure bei + 100°, so wird die schmelzende Säure allmälig immer dickflüssiger, zuletzt fest und harzartig. Dabei wird eine *Chlorbassinsäure* gebildet, welche mit Bleioxyd und Baryterde unlösliche Salze bildet, mit Kali aber eine seifenartige Verbindung eingeht, welche jedoch nicht aus ihrer Lösung in Alkohol krystallisirt erhalten werden kann. Die Bildung dieser Säure scheint eine lange anhaltende Behandlung mit Chlor zu erfordern. Bei der Analyse fand sie Hardwick zusammengesetzt aus: Chlorbassinsäure.

	Gefunden.		Berechnet.
C^{36}	34,56	34,19	34,06
H^{26}	4,38	4,36	4,10
Cl^{10}	57,16	—	56,78
O^{4}	—	—	5,06,

wonach sie also der Formel $C^{36}H^{25}Cl^{10}O^{3} + \dot{H}$ zu entsprechen scheint.

Die Aetherflüssigkeiten, woraus die Bassinsäure angeschossen ist, enthält ausser Oelsäure noch andere flüchtige fette Säuren, welche schwierig rein darzustellen sind. Nachdem der verdunstete Rückstand zur Abscheidung der Oelsäure im Metallbade destillirt worden ist, wird das Destillat (Rückstand?) durch Umkrystallisirung mit Alkohol gereinigt, wodurch eine Säure erhalten wird, welche bei + 55°,5 bis 56°,5 schmilzt, und welche in Folge der Analysen sowohl der freien Säure als auch ihres Silbersalzes eine Zusammense-

tzung besitzt, welche mit der Formel $C^{32}H^{31}O^{3} + \dot{H}$ übereinstimmt, welche dieselbe ist, wie die für Palmitinsäure nach gewissen Analysen, mit welcher sie jedoch nicht einerlei Schmelzpunkt hat, und Hardwick vermuthet auch, dass das Analysirte ein Gemisch von Bassinsäure mit einer andern Säure gewesen sei, welche letztere ein niedrigeres Atomgewicht habe, und deren Zusammensetzung dann $= C^{30}H^{29}O^{3} + \dot{H}$ sein würde.

Chinasäure. Um die elementare Zusammensetzung der Chinasäure selbst und ihres basischen Kupfersalzes zu bestimmen, hat Kremers [1]) dieses letztere analysirt. Zur Bereitung dieses Salzes wurde schwefelsaures Kupferoxyd mit chinasaurer Baryterde im Ueberschuss gefällt, der gebildete schwefelsaure Baryt abfiltrirt, und die durchgegangene Flüssigkeit so lange mit Barythydrat versetzt, als der gebildete Niederschlag sich wieder auflöste. Die dunkelgrüne Flüssigkeit setzte dann an einem warmen Orte Krystalle von basischem chinasauren Kupferoxyd ab, welche nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei der Analyse Resultate gaben, welche mit der Formel $\dot{C}u^{2}C^{14}H^{14}O^{14}$ übereinstimmten. Bei + 120° verloren sie 4 Atome Wasser, und bei + 140° fingen sie an zersetzt zu werden. Dieses Salz ist also nach der Formel $\dot{C}u^{2}C^{14}H^{10}O^{10} + 4\dot{H}$ zusammengesetzt, und in Folge davon nimmt Kremers an, dass die Formel der Säure $= C^{14}H^{10}O^{10}$ sei. Das Salz kann jedoch auch als ein neutrales betrachtet werden, zusammengesetzt nach der Formel $\dot{C}uC^{7}H^{5}O^{5} + 2\dot{H}$, und die wasserfreie Säure dann $= C^{7}H^{5}O^{5}$ sein, wonach also die

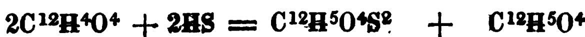
1) Ann. der Chem. und Pharm. LXXII, 92.

Frage über das Atomgewicht der Säure noch als unentschieden angesehen werden muss.

Chinon.

Wöhler[1]) hat einige neue Beobachtungen mitgetheilt, welche von ihm an den Verbindungen gemacht worden sind, die mit dem Chinon im Zusammenhang stehen. Bei dem Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine Lösung des Chinons in Wasser, wenn man das *braune Schwefelhydrochinon* bereiten will, was jedoch nicht so lange fortgesetzt werden darf, dass nicht noch etwas unzersetztes Chinon in der Flüssigkeit übrigbleibt, wird gleichzeitig auch immer etwas grünes Hydrochinon gebildet. Dieser letztere Körper ist auch schwer löslich in Wasser und verunreinigt daher immer das braune Schwefelhydrochinon, weshalb die früher damit ausgeführten Analysen zu einer fehlerhaften Zusammensetzungsformel führen mussten. Wöhler gibt nun an, dass mit einem reinen braunen Schwefelhydrochinon die Analyse wiederholt worden sei, und dass sich die Zusammensetzung desselben = $C^{12}H^5O^4S^2$ herausgestellt habe, wonach die Bildung nun auf folgende Weise erklärt wird:

Braunes Schwefelhydrochinon.



$$2C^{12}H^4O^4 + 2HS = C^{12}H^5O^4S^2 + C^{12}H^5O^4$$

Chinon. — Braunes Schwefelhydrochinon. — Grünes Hydrochinon.

Gelbes Schwefelhydrochinon.

Gelbes Schwefelhydrochinon wird erhalten 1) wenn man braunes Schwefelhydrochinon mit Wasser anrührt, und die Mischung einer lange Zeit anhaltenden Einwirkung von Schwefelwasserstoff aussetzt. 2) Wenn man eine Lösung des Chinons in Alkohol mit Schwefelwasserstoff sättigt, wobei sie sich zuerst dunkelbraun und zuletzt hellgelb färbt. 3) Wenn

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX, 294.

man die Lösung des braunen Schwefelhydrochinons in Alkohol mit Schwefelwasserstoffgas sättigt. In allen diesen Fällen schlägt sich zugleich auch Schwefel nieder, welcher Umstand früher Wöhler der Aufmerksamkeit entgangen war, und wodurch die früheren Analysen einen zu grossen Gehalt an Schwefel gegeben haben. Das gelbe Schwefelhydrochinon wird dadurch gereinigt, dass man die Lösung desselben in Alkohol im luftleeren Raume verdunstet. Es schmilzt schon unter + 100°, aber es wird dabei partiell zersetzt. In Alkohol aufgelöst schmeckt es hepatisch und zusammenziehend. Die Lösung in Alkohol gibt mit essigsaurem Bleioxyd einen weissen Niederschlag, und wird das Chinon damit übergossen, so verwandelt es sich in braunes Schwefelhydrochinon, unter gleichzeitiger Bildung von grünem und farblosem Hydrochinon. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.		Berechnet.
C^{12}	56,53	—	57,16
H^{6}	5,95	—	4,75
S	12,84	12,24	12,73
O^{4}	25,68	—	25,36,

was der Formel $C^{12}H^{6}SO^{4}$ entspricht.

Der Körper, welcher früher von Wöhler *Chlorsulfochinon* genannt worden ist, hat sich bei einer genaueren Untersuchung so beschaffen gezeigt, dass er höchst wahrscheinlich nur ein Gemenge von Chlor- und Schwefel-haltigen Producten ist.

Rhomboedrisches Schwefelwasserstoff-Hydrochinon. Das farblose Hydrochinon, $C^{17}H^{6}O^{4}$, kann mit Schwefelwasserstoff in zwei verschiedenen Verhältnissen vereinigt werden, welche beide krystallisiren. Die *rhomboedrische* Verbindung wird gebildet, wenn man Schwefelwasserstoffgas in eine kalte und gesät-

tigte Lösung von farblosem Hydrochinon einleitet, wobei sie sich in kleinen, glänzenden, farblosen, rhomboedrischen Krystallen absetzt, und diese Krystalle werden grösser erhalten, wenn man die Flüssigkeit während des Einleitens des Gases gelinde erwärmt. Sie muss rasch zwischen Papier ausgepresst und im luftleeren Raume getrocknet werden, aber im trocknen Zustande erhält sie sich, ohne einen Geruch abzugeben. Befeuchtet man sie mit Wasser, so zersetzt sie sich in Schwefelwasserstoff und in farbloses Hydrochinon. Dasselbe findet statt, wenn man sie mit Alkohol behandelt oder wenn man sie erhitzt. Beim Behandeln mit essigsaurem Bleioxyd bilden sich Afterkrystalle von Schwefelblei und eine Verbindung von Hydrochinon mit essigsaurem Bleioxyd, welche gleich nachher angeführt werden soll. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.		Berechnet.
C^{36}	58,70	—	59,37
H^{20}	5,51	—	5,48
S^{2}	8,86	8,71	8,81
O^{12}	26,93	—	26,34,

wonach sie der Formel $3(C^{12}H^{6}O^{4}) + 2HS$ entspricht.

Prismatisches Schwefelwasserstoff-Hydrochinon.

Prismatisches Schwefelwasserstoff - Hydrochinon wird gebildet, wenn man Schwefelwasserstoff in eine gesättigte und bis zu + 40° erhitzte Lösung von dem farblosen Hydrochinon einleitet. Es bildet lange Prismen, und ist nach der Formel $2(C^{12}H^{6}O^{4}) + HS$ zusammengesetzt, indem es zusammengesetzt gefunden wurde aus:

	Gefunden.			Berechnet.
C^{24}	—	—	—	60,79
H^{13}	—	—	—	5,47
S	6,76	6,95	6,66	6,77
O^{8}	—	—	—	26,97.

Wie die *Verbindung zwischen Hydrochinon und essigsaurem Bleioxyd* dargestellt wird, ist im Vorhergehenden schon angegeben worden, aber am leichtesten wird sie erhalten, wenn man die Lösung des farblosen Hydrochinons mit einer warmen und etwas verdünnten Lösung von essigsaurem Bleioxyd vermischt, wobei die Verbindung in geschobenen rhombischen Prismen auskrystallisirt, welche in kaltem Wasser schwer und in siedendem Wasser leicht und ohne Zersetzung löslich sind. Sie sind in kaltem Alkohol unlöslich und scheinen durch siedenden Alkohol zersetzt zu werden, gleichwie dieses auch der Fall mit Aether ist, welcher schon in der Kälte Hydrochinon auszieht. Bei + 100° verlieren die Krystalle Wasser, wobei sie milchweiss werden, und bei + 180° schmelzen sie mit Zersetzung. Setzt man eine concentrirte Lösung von dieser Verbindung zu einer Lösung von Chinon, so scheidet sich reines grünes Hydrochinon ab. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $2\dot{P}b\bar{A} + C^{12}H^{6}O^{4} + 3\dot{H}$, oder vielleicht richtiger $(\dot{P}b\bar{A} + C^{12}H^{6}O^{4}) + (\dot{P}b\bar{A} + 3\dot{H})$. Die Analyse gab nämlich folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet
$\dot{P}b$	47,33	48,27
C^{20}	26,34	26,00
H^{15}	3,10	3,23
O^{15}	23,23	22,50.

Beim Trocknen über Schwefelsäure verliert sie 5,23 Proc. Wasser, von dem 3 Atom 5,84 Procent entsprechen.

Einwirkung von Chlor auf Chinasäure.

Städeler [1]) hat die Chlor-haltigen Zersetzungs-

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX, 300.

producte der Chinasäure studirt. Vermischt man diese Säure mit einer Chlorgas entwickelnden Mischung und unterwirft man sie dann der Destillation, so bekommt man eine saure Flüssigkeit und ein gelbes krystallinisches Sublimat. Die Flüssigkeit enthält Ameisensäure und einen ölartigen Körper aufgelöst, welcher letztere bis auf weiteres *Oel genannt worden, welcher sich immer bildet, wenn organische Körper durch Chlor zersetzt werden, und dessen genauere Beschreibung in Zukunft zu geben Städeler versprochen hat. Das krystallinische Sublimat dagegen wird von 4 Körpern ausgemacht, welche in so fern eine Verwandtschaft mit dem Chinon haben, dass darin 1, 2, 3 und 4 Doppelatome Wasserstoff des letzteren als durch eine gleiche Anzahl von Doppelatomen Chlor ausgewechselt angesehen werden können, weshalb auch Städeler vorschlägt, dieselben Chlorchinon, Bichlorchinon und Trichlorchinon zu nennen, während der Körper, welcher 4H gegen 4Cl ausgewechselt enthält, das von Erdmann zuerst entdeckte Chloranilin ist.

Städeler empfiehlt ein Gemisch von 1 Theil chinasaurem Kupferoxyd und 4 Theile eines Gemisches von 3 Theilen Kochsalz, 2 Theilen Braunstein und 4 Theilen Schwefelsäure, welches die grösste Ausbeute an festen Producten geben soll, aber er bemerkt dabei, dass man für jede Operation nicht mehr als 20 — 25 Grammen von dem chinasauren Salz anwenden dürfe. Das Gemisch schäumt nämlich bedeutend auf, indem Kohlensäure und ein wenig Chlor weggehen, und wenn es am Ende ins Sieden gekommen ist, hört die Chlorentwickelung auf. Die Destillation wird fortgesetzt und das Destillirende dabei gut abgekühlt, und bei dieser Abkühlung kann man schon das am schwersten flüchtige Chloranilin dem

grösseren Theil nach von den anderen festen Producten abscheiden, die man nachher auf einem Filtrum sammelt, darauf einige Male mit kaltem Wasser auswäscht und trocknet. Die getrocknete Masse wird zerrieben und mit so lange wiederholt erneuerten Quantitäten von Alkohol digerirt, als sich dieser noch intensiv gelb färbt, wodurch das Bichlorchinon mit geringeren Mengen von dem Trichlorchinon und von Chloranil ungelöst zurückbleiben, während Chlorchinon und der grössere Theil von dem Trichlorchinon aufgelöst werden, die man dann durch Wasser aus dem Alkohol niederschlägt. Bei einer genaueren Betrachtung unter einem Mikroscope erfährt man, dass der durch Wasser aus dem Alkohol ausgefällte Theil ein Gemisch von zwei Körpern ist, indem er zum Theil Nadeln und zum Theil Blätter bildet. Die Nadeln sind das Chlorchinon und die Blätter das Trichlorchinon.

Chlorchinon. Das *Chlorchinon* rein darzustellen glückte noch nicht. Löst man das Gemenge von Chlorchinon und Trichlorchinon in wenig siedendem Alkohol, so schiesst daraus beim Erkalten zwar zuerst das blättrige Trichlorchinon an, aber darauf schiesst ein Gemenge von Blättern und Nadeln an, und setzt man Wasser hinzu, gerade wenn die nadelförmigen Krystalle anschiessen, so erhält man ebenfalls ein Gemenge von beiden Körpern. Auch durch wiederholte Umkrystallisationen mit Wasser kann man die Trennung nicht bewirken, wiewohl das Chlorchinon in Wasser leichter löslich ist als das Trichlorchinon, denn theils bleibt von diesem letzteren viel in der Lösung beim Erkalten zurück, theils ist das Trichlorchinon in einem Wasser, welches Chlorchinon enthält, viel löslicher, als in reinem. Städeler sah sich daher gezwungen, die Zusammensetzung des Chlorchinons aus den Ana-

lysen eines so gereinigten Products soviel als möglich zu erschliessen, und da er bei denselben Resultate bekam, welche mit der Formel $C^{12}H^{5}ClO^{4}$ + $C^{12}HCl^{5}O^{4}$ übereinstimmten, und da es sich bei anderen Versuchen, welche nachher angeführt werden sollen, herausstellte, dass das letztere Glied die Zusammensetzung des Trichlorchinons repräsentirt, so glaubt er daraus den Schluss ziehen zu können, dass die Zusammensetzung des Chlorchinons durch die Formel $C^{12}H^{5}ClO^{4}$ ausgedrückt wird. Als das Chlorchinon characterisirende Eigenschaften führt Städeler folgende an: Es krystallisirt in feinen gelben Nadeln, die bei der Siedhitze des Wassers zu einer dunkelgelben ölartigen Flüssigkeit schmelzen. Der Haut und den organischen Körpern im Allgemeinen theilt es eine Purpurfarbe mit. Es riecht aromatisch und schmeckt scharf und brennend. Vom Aether wird es leicht und von Alkohol selbst in der Kälte bedeutend aufgelöst. Von Alkohol der mit gleichviel Wasser vermischt worden ist, wird es in der Wärme bedeutend aufgelöst, aber es scheidet sich beim Erkalten einen Theil nach wieder ab. Seine Lösung in verdünnten Alkohol wird leicht zersetzt, die Lösung färbt sich dabei zuerst gelb und darauf weinroth. Ebenso verhält es sich gegen Essigsäure. Es scheidet sich aus seiner Lösung in siedendem Wasser beim Erkalten wieder ab, aber beim Kochen dieser Lösung zersetzt es sich in einem bedeutenden Grade, indem die Lösung dunkelroth und ganz undurchsichtig wird, während das Kochen nach einem Zusatz von Salzsäure längere Zeit fortgesetzt werden kann, ehe sich die Flüssigkeit roth färbt. Mit kalter Schwefelsäure bildet es eine rothgelbe Lösung, welche bald zu einem Brei von sehr kleinen weissen Prismen erstarrt.

Wöhler[1]) hatte gefunden, dass das Chinon mit Wasserstoff in mehreren Verhältnissen verbunden werden kann, und er hat auch Verbindungen dieser Art mit dem Chlorchinon dargestellt. Die Darstellung dieser Wasserstoffverbindungen unterstützt die Formel für das Chinon, welche, wie wir vorhin sahen, auf indirecte Weise abgeleitet worden war. Da das Chlorchinon flüchtiger ist, als die anderen Chlorverbindungen des Chinons, so versuchte Städeler das reine Chlorchinon dadurch darzustellen, dass er ein Gemisch von allen diesen Chlorverbindungen des Chinons einer fractionirten Destillation mit Wasser unterwarf. Dabei ging jedoch ein Gemisch von allen diesen Chlorverbindungen über, während sich der Inhalt in dem Destillationskolben braunroth färbte, und die Chinonverbindungen zu einer schwarzen Masse zusammenschmolzen, welche aus unverändertem Bi- und Trichlorchinon bestand, gemengt mit einem braunen harzähnlichen Körper. Wurde die dunkelrothe Lösung in Wasser nach dem Erkalten abfiltrirt und schwefligsaures Gas hineingeleitet, so bekam man nach dem Verdunsten eine bräunliche Krystallmasse, aus welcher durch vorsichtige Sublimation feine weisse Krystallblätter erhalten werden konnten, welche farbloses Chlorhydrochinon = $C^{12}H^{5}ClO^{4}$ waren. Wurde dagegen die dunkelrothe Wasserlösung mit Aether geschüttelt, die Aetherlösung abgenommen und verdunstet, so blieben braune Oeltropfen zurück, welche bald nachher in feine, graubraune Krystalle übergingen, und welche sich bei der Analyse als eine andere Wasserstoffverbindung des Chlorchinons, nämlich als $C^{12}H^{4}ClO^{4}$ herausstell-

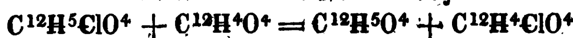
1) Jahresbericht XXV, 837.

ten. Wurde dieses braune Chlorhydrochinon in einem Glasrohr sich selbst überlassen, so sublimirte es sich zu langen braunen Nadeln, welche die Haut tief purpurroth färbten. Braunes Chlorhydrochinon wird sowohl durch Vermischen des weissen Chlorhydrochinons mit Eisenchlorid, so wie durch Digestion einer Lösung von Chlorhydrochinon mit Chlorchinon, als auch durch anhaltendes Kochen von Chlorchinon mit wenig Wasser und durch die erste Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Chinon gebildet, bei welcher letzteren Bildungsweise zugleich auch grünes Hydrochinon hervorgebracht wird. Der Process bei der letzten Bereitungsweise wird in folgender Art erklärt:



$$C^{12}H^{4}O^{4} + HCl = C^{12}H^{5}ClO^{4}$$

Chinon. Farbloses Chlorhydrochinon.



$$C^{12}H^{5}ClO^{4} + C^{12}H^{4}O^{4} = C^{12}H^{5}O^{4} + C^{12}H^{4}ClO^{4}$$

Farbloses Chlorhydrochinon. Chinon. Grünes Hydrochinon. Braun. Chlorhydrochinon.

Bei der Bildung des braunen Chlorhydrochinons durch anhaltendes Kochen des Chlorchinons mit Wasser musste Wasser zersetzt werden, der Wasserstoff desselben an das Chlorchinon übergehen, um damit Chlorhydrochinon zu bilden, und der schwarzbraune harzige Körper, welcher bei dieser Operation zugleich gebildet wird, muss dann ein Oxydationsproduct von dem Sauerstoff des zersetzten Wassers mit einer anderen Portion des Chlorchinons sein.

Bichlorchinon.

Im Vorhergehenden ist bereits angeführt worden, dass *Bichlorchinon* mit einer geringeren Einmengung von Trichlorchinon und etwas Chloranil bei der Digestion mit kaltem Alkohol ungelöst zurückbleibt. Das Trichlorchinon wird daraus durch Waschen mit siedendem Alkohol, welcher mit seinem gleichen Vo-

lum Wasser vermischt worden ist, ausgezogen. Das Chloranil wird darauf dadurch abgeschieden, dass man den Rückstand in siedendem Alkohol auflöst und die Lösung krystallisiren lässt, wobei das Bichlorchinon in sehr schiefen Prismen mit schiefen Endflächen und citronengelber Farbe daraus anschiesst, während das Chloranilin in Blättern krystallisirt, welche von dem Bichlorchinon sehr leicht getrennt werden können. Durch Umkrystallisation mit einem Gemisch von Alkohol und Aether wird es dann in grösseren und dunkelgelben Krystallen erhalten. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Berechnet.
C^{12}	40,72	40,73
H^2	1,15	1,13
Cl^2	40,14	40,06
O^4	17,99	18,08,

was mit der Formel $C^{12}H^2ClO^4$ übereinstimmt. Das Bichlorchinon verflüchtigt sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schmilzt bei + 150° und wird dabei dunkler, aber es nimmt beim Erkalten seine frühere Gestalt wieder an. Es ist unlöslich in Wasser, aber es verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen und wird dabei etwas zersetzt. Es ist unlöslich in kaltem Alkohol, so wie auch in verdünntem siedenden, aber es löst sich in siedendem starken Alkohol bedeutend und mit gelber Farbe auf. Kalter Aether löst es leicht mit gelber Farbe auf. Es löst sich in einem bedeutenden Grade in siedender concentrirter Essigsäure auf und schiesst daraus beim Erkalten in rhombischen Krystallen an, aber der Theil, welcher dann in der Lösung zurückbleibt, wird zersetzt, indem er die Essigsäure braunroth färbt. Es färbt die Haut nicht. Es löst sich in Kalilauge und nach einiger

Zeit setzt sich aus der weinrothen Lösung ein rothes Kalisalz in kleinen Prismen ab, aus deren Lösung die Säure dann durch Chlorwasserstoffsäure ausgefällt werden kann. Dieses Verhalten ist jedoch nicht weiter genau erforscht worden. Vom Ammoniak wird es schwierig aufgelöst und aus der anfangs gelben aber nachher rothen und zuletzt schwarzen Lösung, welche mit Chlorwasserstoffsäure einen braunen Niederschlag gibt, setzt sich beim Verdunsten Salmiak und ein humusähnlicher Körper ab. Es löst sich ohne Zersetzung in concentrirter Schwefelsäure auf, und scheidet sich daraus beim Verdünnen mit Wasser krystallinisch wieder ab. Von kalter concentrirter Salpetersäure wird es nur unbedeutend aufgelöst, aber etwas mehr von warmer, und beim Erkalten scheidet es sich unverändert daraus wieder ab.

Farbloses Bichlorhydrochinon.

Behandelt man das Bichlorchinon mit schwefliger Säure, so bilden sich zwei Wasserstoffverbindungen, von denen die eine, welche *farbloses Bichlorhydrochinon* genannt worden ist, sich aus der farblosen Lösung in sternförmig zusammengruppirten, langen Nadeln absetzt, welche erhalten wird, wenn man das Bichlorchinon mit einer concentrirten Lösung von schwefliger Säure erwärmt. Aus einer verdünnten Lösung setzt es sich in kurzen und dicken Prismen ab. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Berechnet.
C^{12}	40,24	40,28
H^4	2,25	2,23
Cl^2	—	39,62
O^4	—	17,87,

welches Resultat die Formel $C^{12}H^4Cl^2O^4$ gibt und darlegt, dass Wasser bei der Bildung desselben zersetzt worden ist, wie folgende Vorstellung ausweist:



$$C^{12}H^2Cl^2O^4 + 2\ddot{S} + 2\dot{H} = C^{12}H^4Cl^2O^4 + 2\dddot{S}.$$

Das farblose Bichlorhydrochinon krystallisirt in sehr schönen perlmutterglänzenden Krystallen, welche denen der Oxalsäure ähnlich aussehen, wenn man die Lösung desselben in Essigsäure der freiwilligen Verdunstung überlässt. Es schmeckt brennend, aber es ist geruchlos. Bei + 120° fängt es an zu sublimiren, aber es schmilzt erst bei 164° zu einer rothbraunen Flüssigkeit, welche beim Erkalten wieder farblos wird. Es verbrennt mit einer sehr leuchtenden und grünen Flamme, löst sich leicht in Aether, Alkohol, warmer Essigsäure und in siedendem Wasser, aber dagegen wenig in kaltem Wasser. Mit Kalilauge bildet es eine farblose Lösung, welche in der Luft zuerst grün, dann roth wird, und hierauf bald ein violettes Pulver absetzt. Von Ammoniak wird es mit gelber Farbe aufgelöst, die Lösung wird bald roth und gibt mit Chlorwasserstoff einen braunen Niederschlag, welcher einen amorphen und einen krystallinischen Körper zu enthalten scheint. Es ist unlöslich in kalter concentrirter Schwefelsäure, aber in der Wärme löst es sich darin auf und wird dann durch Wasser wieder krystallinisch abgeschieden. Durch siedende concentrirte Chlorwasserstoffsäure wird es nicht zersetzt. Durch Behandlung des Chlorhihydrochinons mit Salpetersäure wird dasselbe sogleich in Bichlorchinon verwandelt, was auch der Fall ist, wenn man eine warme Lösung davon in Wasser mit einer hinreichenden Quantität Eisenchlorid vermischt.

Violettes und gelbes Bichlorhydrochinon.

Wendet man jedoch dabei nur so viel Eisenchlorid an, dass die Lösung dunkler wird, so scheidet sich eine Verbindung in kleinen violetten oder grösseren grünschwarzen Krystallen ab, welche in Betreff der Zusammensetzung in ihrer Art dem grünen

Hydrochinon entsprechen. Dieselbe Verbindung bildet sich auch, wiewohl unter Abscheidung von metallischem Silber, wenn man eine Lösung von dem Bichlorhydrochinon in Spiritus mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, aber der dadurch entstehende krystallinische Niederschlag ist entweder violett oder gelb, je nachdem die Flüssigkeit mehr oder weniger concentrirt war und ungleich viel Alkohol enthielt. Wird die Silberlösung dabei gekocht, so geschieht die Zersetzung vollständiger, jedoch wird in einem solchen Falle nicht mehr als 1 doppelatom Wasserstoff oxydirt, woraus folgt, dass das Bichlorhydrochinon die beiden Wasserstoff-Aequivalente in einer anderen Form gebunden enthält. Das *violette Bichlorhydrochinon* wird, ausser auf die angeführte Weise durch Eisenchlorid, auch erhalten, wenn man Bichlorchinon in der Wärme mit einer Lösung von farblosen Bichlorhydrochinon behandelt. In beiden Fällen bildet sich eine dunkelbraune Lösung, woraus beim Erkalten dunkelviolette, sternförmig zusammengruppirte Prismen anschiessen, von denen die Mutterlauge mit ein wenig kaltem Wasser abgewaschen wird. Diese violette Verbindung verliert schon bei + 70° oder auch beim Trocknen über Schwefelsäure Wasser und wird dadurch gelb. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Berechnet.
C^{12}	36,90	36,79
H^{5}	2,75	2,55
Cl^{2}	—	26,18
O^{6}	—	24,48,

was der Formel $C^{12}H^{5}Cl^{2}O^{4} + 2\dot{H}$ entspricht, denn der Verlust an Wasser betrug bei einem Versuch 9,09 Procent, während er nach der Rechnung 9,18

Procent sein würde. Es ist fast unlöslich in kaltem Wasser, aber es löst sich in siedendem Wasser und in Essigsäure auf, und scheidet sich beim Erkalten aus diesen Lösungen wieder ab, wiewohl es dabei einem Theil nach in das gelbe, d. h. in wasserfreies übergeht. Durch Alkohol, Aether und concentrirte Schwefelsäure wird es gelb. Von kalter und verdünnter Salpetersäure wird es nicht zersetzt, und durch concentrirte Salpetersäure wird es in Bichlorchinon verwandelt. Von Kali und Ammoniak wird es mit grüner Farbe aufgelöst, und die Lösung (welche wenn sie mit Ammoniak bereitet worden war, aber nicht wenn sie mit Kali gemacht wurde, durch Salzsäure blass cochenillroth gefällt wird) wird bald rubinroth. Die Lösung färbt die Haut unbedeutend.

Das *gelbe Bichlorhydrochinon*, welches bei der Analyse zusammengesetzt gefunden wurde aus:

	Gefunden.	Berechnet.
C^{12}	40,59	40,51
H^5	1,91	1,68
Cl^2	—	39,84
O^4	—	17,97,

was der Zusammensetzungsformel $= C^{12}H^5Cl^2O^4$ entspricht, hat diesen nach eine gewisse Analogie mit dem grünen Hydrochinon. Städeler wirft die Frage auf, ob nicht die Formel für die violette Verbindung $= C^{12}H^5O^4 + Cl^2$ sei, wodurch die Verwandlung desselben in die gelbe dann davon herrühren würde, dass der Sauerstoff der unterchlorigen Säure Wasserstoff zu Wasser oxydire, wiewohl er nicht strenger die Richtigkeit dieser Ansicht vertheidigt. Die gelbe Verbindung wird bei + 110° roth, nimmt aber ihre gelbe Farbe beim Erkalten wieder an. Bei + 120° schmilzt sie zu einer rothen Flüssigkeit, und dabei zerfällt sie in Bichlorchinon und in weisses Bichlor-

hydrochinon. Sie schmeckt brennend und hat nur einen schwachen Geruch. Sie löst sich leicht in siedendem Wasser und setzt beim Erkalten einen Theil in der violetten Form wieder ab. Sie löst sich leicht in Alkohol und in Aether, aus welcher letzteren Lösung sie sich beim Erkalten in violetten Krystallen wieder absetzt. Aus ihrer Lösung in concentrirter warmer Essigsäure krystallisirt sie in dünnen dunkelgelben Prismen. Mit Schwefelsäure gibt sie eine gelbe Lösung, aber sie setzt sich daraus mit ihrer früheren Farbe wieder ab, wenn man die Schwefelsäure Wasser aus der Luft anziehen lässt. Gegen Salpetersäure, Kali und Ammoniak verhält sie sich wie die violette Verbindung.

Trichlorchinon.

Behandelt man die festen Producte von der Destillation der Chinasäure mit einer Chlor entwickelnden Mischung mit ein wenig kaltem Alkohol, so löst dieser ein wenig Oel auf, und werden sie darauf mit kaltem 85 procentigem Alkohol so lange macerirt, als man daraus durch Wasser noch etwas ausfällen kann, so erhält man auf Zusatz von Wasser einen Niederschlag von Chlorchinon und Trichlorchinon, und wird dieser in 60° warmem und angemessen starkem Spiritus wieder aufgelöst, so krystallisirt beim Erkalten das Trichlorchinon zuerst in gelben Blättern aus, welche abfiltrirt und mehrere Male umkrystallisirt werden müssen, um sie vollkommen von einer Einmengung des erst hinterher in Nadeln krystallisirenden Chlorchinons zu befreien. Das so dargestellte *Trichlorchinon* enthält:

	Gefunden.	Berechnet.
C^{12}	34,48	34,10
H	0,54	0,47
Cl^{5}	50,10	50,30
O^{4}	14,88	15,13,

so dass es nach der Formel $C^{12}HCl^{3}O^{4}$ zusammengesetzt ist. Es sublimirt sich bei + 130° sehr rasch, aber es schmilzt erst bei 160°; ist geruchlos, schmeckt scharf und kratzend, färbt nicht die Haut, ist unlöslich in kaltem aber etwas löslich in warmem Wasser, wird wenig von kaltem Alkohol aufgelöst, und von verdünntem Alkohol wird es im Sieden in bedeutender Menge aufgelöst, woraus es beim Erkalten fast vollständig wieder auskrystallisirt. Gegen starke und verdünnte Essigsäure verhält es sich eben so, wie gegen concentrirten oder verdünnten Alkohol. Von Aether wird es reichlich aufgelöst. Mit concentrirter Schwefelsäure bildet es eine gelbe Lösung, welche durch Wasser gefällt wird. Von warmer concentrirter Salpetersäure wird es ohne Zersetzung aufgelöst, und beim Erkalten in gelben Blättern daraus wieder abgeschieden. Behandelt man die Krystalle mit Kalilauge, so löst es sich mit grüner Farbe auf, aber die Lösung wird bald nachher rothbraun und scheidet ein neues Kalisalz in langen rothen Nadeln ab, welche von Neuem in Wasser wieder aufgelöst werden können, und aus dieser Lösung kann durch Chlorwasserstoffsäure eine Säure in rothen Krystallen abgeschieden werden. Von concentrirtem Ammoniak wird es ebenfalls zuerst mit grüner Farbe aufgelöst, aber die Lösung färbt sich dann braunroth und setzt beim freiwilligen Verdunsten kleine dunkelbraune Krystalle ab, welche dem Chloranilammoniak analog zu sein scheinen.

Farbloses und gelbes Trichlorhydrochinon.

Das Trichlorchinon löst sich ohne Farbe in warmer flüssiger schwefliger Säure auf, und aus der Lösung schiessen dann beim Erkalten Krystalle von *farblosem Trichlorhydrochinon* an. Wird die Lösung in der Wärme verdunstet, so scheiden sich daraus

ölähnliche Tropfen ab, welche beim Erkalten krystallinisch erstarren, und zugleich schiesst ein Theil in Blättern oder platten Prismen an. Städeler hat das Trichlorhydrochinon nicht analysirt, aber er glaubt doch aus der Bildungsweise desselben den Schluss ziehen zu können, dass die Zusammensetzung der Formel $C^{12}H^{3}Cl^{3}O^{4}$ entspreche. Es schmilzt bei + bei 30° und sublimirt sich zu farblosen Blättern, riecht schwach aromatisch und schmeckt brennend. Es löst sich wenig in kaltem Wasser auf, aber bedeutend in siedendem, woraus es sich jedoch beim Erkalten nur theilweise wieder absetzt. Es löst sich leicht in Alkohol und in Aether, und die sauer reagirenden Lösungen geben mit neutralem essigsaurem Bleioxyd weisse Niederschläge. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Wärme auf, und Wasser scheidet es daraus wieder ab; von verdünnter Salpetersäure wird es nicht angegriffen, aber durch concentrirte wird es in gelbes Trichlorchinon verwandelt. Mit Kali gibt es eine farblose Lösung, welche in der Luft allmälig grün, roth und braun wird, und Chlorwasserstoffsäure bildet dann darin einen voluminösen, braunen Niederschlag, welcher unter einem Mikroscope als ein Gemenge von hellgelben Blättern und schwarzbraunen undeutlichen Krystallen erscheint. Was die Farben-Verwandlungen anbetrifft, so verhält es sich gegen Ammoniak eben so, wie gegen Kali, aber es gibt dann mit Salzsäure einen fleischrothen amorphen Niederschlag.

Versetzt man eine Lösung von farblosem Trichlorhydrochinon in schwachem Spiritus mit salpetersaurem Silberoxyd, so setzt sich bald darauf, besonders beim Erwärmen, ein Silberspiegel ab, und beim Erkalten bilden sich kleine gelbe Blätter, welche unter

einem Mikroscope als feine, sehr schiefe vierseitige Tafeln erscheinen. Dasselbe Verhalten findet statt, wenn man Eisenchlorid zu einer Lösung des Chlorhydrochinons in Wasser setzt. Städeler hat wegen Mangel an Material diese gelbe Verbindung nicht genauer untersucht, inzwischen glaubt er doch, dass sie dasselbe sei, wie Woskresensky's[1]) Chlorchinoyl (Chlorchinon Berz.), für welches dieser Chemiker die Formel $C^{12}HCl^{3}O^{4}$ vorgeschlagen hat, dessen Zusammensetzung aber, wie schon Berzelius zeigte, besser mit der Formel $C^{12}H^{2}Cl^{3}O^{4}$ übereinstimmt, und welches also richtiger gelbes Trichlorhydrochinon heissen muss.

Chlorhydroanil. Was das Chloranilin anbetrifft, welches bei der Destillation der Chinasäure mit einer Chlor entwickelnden Mischung gebildet wird, so wäre es wohl am richtigsten, darüber an einem anderen Orte und im Zusammenhang mit anderen Anilinverbindungen das anzuführen, was Städeler als Neues bei der Metamorphose beobachtet hat, inzwischen erlaube ich mir, hier wegen des Zusammenhangs mit dem Vorhergehenden eine Ausnahme zu machen. Wird das Chloranil, $C^{12}Cl^{4}O^{4}$, mit schwefliger Säure gekocht, so geht seine Farbe von Gelb allmälig in Braunweiss über, indem es 2 Doppelatome Wasserstoff aufnimmt und einen neuen Körper bildet, welcher *Chlorhydroanil* genannt worden ist. Wird der so gebildete Körper, nachdem man ihn mit kaltem Wasser gewaschen hat, mit einem Gemisch von Aether und schwachen Spiritus umkrystallisirt, so erhält man ihn

1) Jahresb. XX, 447, woselbst jedoch in so fern ein Druckfehler vorkommt, dass die Formel nicht $C^{12}H^{2}Cl^{2}O^{5}$ ist, sondern = $C^{12}H^{2}Cl^{3}O^{5}$.

in Blättern, welche in Masse gesehen wohl noch einen Stich ins Braune zeigen, die aber völlig weiss werden, wenn man sie in siedender Essigsäure auflöst und aus dieser krystallisiren lässt, wobei der braun färbende Körper in der Lösung zurückbleibt. Er besitzt dann folgende Zusammensetzung:

	Gefunden.	Berechnet.
C^{12}	29,46	29,08
H^2	0,90	0,81
Cl^4	—	57,21
O^4	—	12,90

welche mit der Formel $C^{12}H^2Cl^4O^4$ übereinstimmt. Das Chlorhydroanil verändert sich nicht bei + 150°, aber bei + 160° fängt es an schwach braun zu werden, und bei + 215°—220° wird es dunkelbraun, in welcher Temperatur dasselbe rasch sublimirt. In höherer Temperatur schmilzt es. Es besitzt weder Geruch noch Geschmack, ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und in Aether, und diese Lösungen, welche sauer reagiren, werden durch essigsaures Bleioxyd gefällt. Von concentrirter Schwefelsäure wird es weder aufgelöst noch verändert, selbst in der Wärme. Von verdünnter kalter Kalilauge wird es aufgelöst, aber durch Säuren daraus krystallinisch wieder niedergeschlagen. Geschieht dagegen die Lösung in der Wärme, so schiesst daraus beim Erkalten ein prismatisches, wenig gefärbtes Kalisalz an, welches sich aber in der Luft bald färbt. Von Ammoniak wird es besonders in der Wärme aufgelöst, und vermischt man die Lösung mit Salzsäure, so färbt sie sich zwar violett, aber sie setzt nichts ab. Setzt man Eisenchlorid oder verdünnte Salpetersäure zu der Lösung in Wasser, so färbt sie sich beim Erwärmen gelb, und dieses findet auch

statt, wenn man die Lösung in schwachem Spiritus mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, und wird das dabei ausgeschiedene metallische Silber abfiltrirt, so schiessen aus der Flüssigkeit beim Verdunsten gelbe rhombische Tafeln an, welche wahrscheinlich eine Verbindung von 1 Atom Chloranil mit 1 doppelatom Wasserstoff sind. Gleichwie es mit dem Bi- und Trichlorhydrochinon der Fall ist, so färbt sich auch das Chlorhydroanil durch unterchlorigsaures Natron grün, aber während sich bei den beiden ersteren Körpern keine krystallinische Verbindung dabei abscheidet, so ist dieses doch der Fall mit dem letzteren, und diese Krystalle sind in Wasser und in Alkohol auflöslich, sie geben beim Erhitzen Chloranil, mit Hinterlassung eines kohligen Rückstandes.

Laurent[1]) hat das Chinon und die Derivate desselben einer kritischen Prüfung unterworfen, wobei er sich hauptsächlich auf die älteren Analysen von Wöhler und Woskresensky stützt. Dabei ist er in mehreren Fällen zu denselben Resultaten gekommen, wie die im Vorhergehenden mitgetheilten, aber in einigen Fällen weicht er davon ab. Da seine Prüfung ausserdem eine vielfach abweichende Nomenklatur enthält, so habe ich geglaubt, hier das Erscheinen von Laurent's Abhandlung nur anzeigen zu müssen.

Veränderung der Kaffeegerbsäure durch Kali.

Liebich[2]) hat einige Versuche über die Einwirkung des Kali's auf die Kaffeegerbsäure in Berührung mit der Luft angestellt. Wird diese Säure mit Kali neutralisirt, so färbt sich die Lösung sogleich hellbraun, und die Stärke dieser Färbung nimmt allmälig

1) Revue scientif. XXXIV, 190.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LXXI, 57.

zu. Wird die Flüssigkeit, nachdem sie 8 Tage lang der Luft ausgesetzt gewesen ist, mit essigsaurem Bleioxyd vermischt, so bildet sich ein Niederschlag, für dessen Zusammensetzung Liebich die Formel $4(C^{12}H^{5}O^{6}\dot{P}b) + (C^{12}HO^{5})^{2}\dot{P}b^{5}$ berechnet. Lässt man aber die Lösung in Kali noch 8 Tage länger an der Luft stehen, so bildet essigsaures Bleioxyd dann einen Niederschlag, dessen Zusammensetzung der Formel $5(C^{12}H^{4}O^{7}\dot{P}b^{2}) + (C^{12}H^{4}O^{7}\dot{P}b)$ entspricht. In Folge dieser Resultate ist Liebich der Ansicht, dass sich eine Säure von der Zusammensetzung $= C^{12}H^{4}O^{7}$ gebildet habe, welche in dem letzten Salze mit Bleioxyd sowohl zu einer neutralen als auch basischen Verbindung vereinigt sey. Dies ist alles, was er darüber angiebt.

Nicht flüchtige Säuren in der Valerianawurzel.

Czyrniansky[1]) hat einige Beobachtungen über einige nicht flüchtige Säuren gemacht, welche in der Valerianawurzel enthalten sind, und von denen die eine erhalten wird, wenn man die Wurzel mit warmem wasserfreien Alkohol auszieht, die Lösung mit essigsaurem Bleioxyd fällt, den Niederschlag mit Alkohol auswäscht und ihn dann in Wasser zertheilt durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Lösung gibt mit essigsaurem Bleioxyd einen weissen Niederschlag, welcher in der Luft grün wird, und dessen Zusammensetzung mit der Formel $C^{14}H^{9}O^{8}$ übereinstimmt. Die freie Säure wird rasch in der Luft zersetzt, sie reducirt Silbersalze, und nimmt mit Eisenoxydsalzen keine grüne Farbe an. Setzt man zu der von dem ersten Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit Ammoniak, so entsteht ein Bleiniederschlag, in welchem die Säure nach der Formel $C^{12}H^{8}O^{9}$ zusammengesetzt

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXXI, 21.

seyn soll, und welche, wenn man ihre Lösung in Wasser in Wasserstoffgas verdunstet, zu krystallisiren scheint. Sie reducirt ebenfalls Silbersalze, aber sie giebt mit Bleisalzen keinen Niederschlag.

Caprylon. Guckelberger[1]) hat *Caprylon* dadurch dargestellt, dass er ein Gemisch von 1 Theil caprylsaurem Baryt und 2 Theilen Kalkhydrat in einer Retorte rasch und bis zum schwachen Glühen erhitzte. Während der Operation entwickelten sich weisse Dämpfe, die sich in einer angelegten Vorlage zu einer gelben, ölartigen Flüssigkeit condensirten, welche nach kurzer Zeit zu einer gelben butterartigen Masse erstarrte. Durch Pressen zwischen Löschpapier kann die gelbfärbende Masse abgeschieden werden, so dass eine weisse krystallinische Masse übrig bleibt, welche durch Umkrystallisirungen mit Alkohol gereinigt wird. Das so gereinigte Product, welches das Caprylon ist, gleicht im Ansehen dem chinesischen Wachs, ist geruch- und geschmacklos, leichter als Wasser, hat aber ein grösseres specifisches Gewicht als 0,89. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, krystallisirt aus Alkohol in feinen, seideglänzenden Nadeln. Schmilzt bei + 40° und erstarrt dann bei + 38° zu einer krystallinischen Masse. Kocht bei + 178° und destillirt in dieser Temperatur über, ohne zersetzt zu werden. Durch Kali wird es nicht zersetzt. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.		Berechnet.
C^{15}	79,08	79,27	79,64
H^{15}	13,41	13,23	13,27
O	7,51	7,41	7,09,

woraus folgt, dass die Formel dafür = $C^{15}H^{15}O$ ist,

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX. 201.

und dass es dadurch aus wasserfreier Caprylsäure entsteht, dass die Elemente für 1 Atom Kohlensäure aus dieser austreten. Das Caprylon wird in der Kälte selbst nicht von rauchender Salpetersäure angegriffen, aber dagegen wirkt Salpetersäure von 1,4 specifischem Gewicht sehr stark auf schmelzendes Caprylon ein. Lässt man das Gas, welches sich dabei entwickelt, durch Wasser streichen, so nimmt dieses davon einen ätherartigen Geruch an, während sich das Caprylon zu einer dunkelgelben ölartigen Flüssigkeit zersetzt, welche schwerer als Wasser ist, und welche sich schwierig darin auflöst. Das neu gebildete Product, welches dem analog zu sein scheint, welches Chancel durch die Behandlung von Butyron mit Salpetersäure erhielt, löst sich leicht in verdünnten Alkalien, und die Lösung desselben in Ammoniak giebt mit den Salzen von Silber und Blei gelbe Niederschläge.

Das ölartige Zersetzungsproduct, welches ausser dem Caprylon bei der Destillation des caprylsauren Baryts gebildet wird, ist von Guckelberger wegen Mangel an Material nicht genauer untersucht worden. Derselbe bemerkt jedoch, dass einige Reactionen auf den Gehalt an einen aldehydartigen Körper hinzudeuten schienen, weil Kali beim Erwärmen damit die Bildung eines braunen Körpers bewirkt, und Silber aus einer Silberlösung reducirt wird, wenn man Ammoniak hinzufügt und erhitzt.

Trockne Destillation des camphersauren Kalks.

Gerhardt[1]) und Lies-Bodart haben gemeinschaftlich den camphersauren Kalk der trocknen Destillation unterworfen, und sie rathen diese Operation mit kleineren Portionen vorzunehmen. Es geht dabei

1) Revue scientif. XXXIV, 385.

ein braunes Oel über, welches durch Rectification gereinigt wird, welches aber, wahrscheinlich in Folge des Einflusses der Luft, immer einen Stich ins Gelbe behält. Es färbt sich in der Luft dunkel, ist schwerer als Wasser, riecht scharf, kocht bei + 208°, und wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.				Berechnet.
C^{18}	77,7	78,1	77,9	77,6	78,2
H^{14}	10,6	10,0	10,2	10,0	10,1
O^{2}	11,7	11,9	11,9	12,4	11,7,

was mit der Formel $C^{18}H^{14}O^{2}$ übereinstimmt, welche durch das specifische Gewicht desselben in Gasform ihre Bestätigung erhält, indem dieses = 4,982 gefunden wurde, während dasselbe nach der Formel berechnet = 4,843 seyn würde, wenn man dabei annimmt, dass sich die Volumina der Elemente auf $\frac{1}{4}$ condensirt haben. Dieser Körper, welcher *Phorone* genannt worden ist, ist dann dadurch gebildet worden, dass 2 Atome camphersaurer Kalk die Bildung von 2 Atomen kohlensaurem Kalk und 1 Atom Phorone veranlasst haben, indem die geringe Quantität Theer, welche bei der Bereitung gebildet wird, von der Einwirkung der Luft auf die Phorone herzurühren scheint. Die Phorone löst sich in Schwefelsäure mit blutrother Farbe auf, aber Wasser scheidet sie daraus wieder ab. Durch Behandlung mit Salpetersäure wird sie in eine harzartige Masse verwandelt. Mit Kali-Kalk scheint sie eine Verbindung einzugehen, denn das damit gemachte Gemisch kann 20 — 30° über den Siedepunkt des Phorons erhitzt werden. ohne dass etwas überdestillirt, und erst bei + 240° destillirt eine Flüssigkeit über, welche jedoch eine andere Beschaffenheit als Phoron zu haben scheint. Wird das Phoron der Destillation mit wasserfreier

Phorone.

Phosphorsäure unterworfen, so erhält man Cumin (Cumene Gerh.) = $C^{18}H^{12}$.

Porrisäure und ihre Derivate.

Bekanntlich ist über die Zusammensetzung der Porrisäure (Euxanthinsäure Erdmann) von ihrer Entdeckung an und über ihre Metamorphosen-Producte eine gewisse Unsicherheit übrig geblieben, indem Stenhouse und Erdmann, die einzigen Chemiker, welche sich damit beschäftigt haben, verschiedene Ansichten über gewisse Hauptpunkte haben. Laurent[1]) hat nun Erdmann's Versuche einer genaueren Prüfung unterworfen, und selbst zugleich einige analytische Bestimmungen hinzugefügt, und er hat dabei gefunden, dass bei der Bildung von Porron aus der Porrisäure kein anders Gas als Kohlensäuregas entwickelt wird, und dass die einatomige wasserhaltige Säure zusammengesetzt ist aus:

	Gefunden.	Berechnet.
C^{42}	56,37	56,5
H^{18}	4,07	4,0
O^{22}	39,56	39,5,

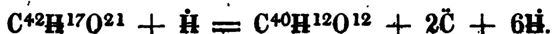
= $C^{42}H^{18}O^{22}$ = $Pr\dot{H}$. Hiernach ist er der Ansicht, dass Erdmann's Analysen des Hydrats der Säure $Pr\dot{H}^4$, des Kalisalzes $\dot{K}Pr\dot{H}$, des Bleioxydsalzes = $\dot{P}bPr$, des basischen Bleioxydsalzes = $\dot{P}bPr + \dot{P}b\dot{H}$, des basischen Talkerdesalzes = $\dot{M}gPr + \dot{M}g\dot{H}$, des Silbersalzes = $\dot{A}gPr$, der Chlorporrisäure = $C^{42}H^{16}Cl^2O^{22}$, der Bromporrisäure = $C^{42}H^{16}Br^2O^{22}$, der Porrisalpetersäure = $C^{42}H^{16}O^{20}\dot{H}\ddot{\ddot{N}}$ und des Bleisalzes derselben = $C^{42}H^{16}O^{20}\dot{P}b\ddot{\ddot{N}} + \dot{H}\dot{P}b$ besser damit übereinstimmen, dass die Porrisäure nach der angeführ-

1) Revue scientif. XXXIV, 377.

ten Formel zusammengesetzt ist, wodurch auch die Zusammensetzung des Porrons nach Laurent

	Gefunden	Berechnet
C^{40}	68,73	68,96
H^{12}	3,47	3,40
O^{12}	27,80	17,64,

welche der Formel $C^{40}H^{12}O^{12}$ entspricht, besser in Betreff der Bildung erklärt wird, weil bei der Bildung desselben nur Kohlensäure und Wasser gleichzeitig entstehen können, wie aus der folgenden Vorstellung zu ersehen ist:



$$C^{42}H^{17}O^{21} + \dot{H} = C^{40}H^{12}O^{12} + 2\ddot{C} + 6\dot{H}.$$

Für das Chlorporron wird dann die Formel $C^{42}H^{14}Cl^{3}O^{12}$. Dagegen konnte für die Porrischwefelsäure (oder Hamothionsäure, wie sie auch genannt worden ist) keine wahrscheinliche Formel aufgestellt werden, welche über ihre und der gleichzeitigen Bildung von Porron gehörige Rechenschaft gibt, wenn man die Porrisäure mit Schwefelsäure behandelt.

Was endlich die von Erdmann entdeckten Säuren: Kokkinonsäure (Coccinsäure, Berz.), Porphyrinsäure (Porronsalpetersäure, Berz.) und Oxyporphyrinsäure (Oxyporronsalpetersäure, Berz.) anbetrifft, so stellt Laurent auch für diese neue Ansichtsformen auf, die jedoch weder auf eigne Versuche noch auf eine genauere Prüfung der älteren Untersuchungen gegründet sind, so dass ich sie hier übergehen zu müssen glaube.

Einwirkung des Chlors auf Anilsalpetersäure. Stenhouse[1]) hat gefunden, dass die Anilsalpetersäure durch Chlor angegriffen wird, indem bei der Digestion dieser mit einem Gemisch von chlorsaurem Kali und Salpetersäure nur Chloranil gebildet

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 253.

wird, ohne dass dabei gleichzeitig auch Chlorpikrin entsteht. Dasselbe findet statt, wenn man Chlor in eine gesättigte Lösung von Anilsalpetersäure einleitet. Kocht man die Anilsalpetersäure mit einer Lösung von unterchlorigsaurer Kalkerde, so bildet sich kein Chlorpikrin, aber die Flüssigkeit färbt sich dunkelbraun, und durch Chlorwasserstoffsäure wird dann daraus ein unkrystallisirbares Harz in gelben Flocken abgeschieden. Die Einwirkung des Chlors auf Anilsalpetersäure bietet, insofern dadurch Chloranil gebildet wird, ein gutes Mittel dar, um diese Säure von Einmengungen von Pikrinsalpetersäure, Styphninsäure und Chrysinsäure (Chrysaminsäure, Schunck) zu trennen, weil diese Säuren bei der Einwirkung des Chlors stets die Bildung von Chlorpikrin veranlassen.

Cahours[1]) hat das Chlorpikrin analysirt und zusammengesetzt gefunden aus: Chlorpikrin.

	Gefunden.		Berechnet.
C^2	7,09	7,10	7,2
Cl^3	64,59	—	65,0,

wonach er die von Stenhouse[2]) für diesen Körper angegebene Zusammensetzungsformel corrigirt und in $C^2H^3NO^4$ als die richtige verändert, mit dem Bemerken, dass sie in sofern eine Uebereinstimmung mit dem Chloroform darbiete, dass in diesem 1 Doppelatom Wasserstoff durch $\ddot{N}$ ersetzt worden sey.

Mulder[3]) hat nun seine ausführliche Untersuchungen über die Producte bekannt gemacht, welche durch Einwirkung der Salpetersäure auf Aloë entste- Einwirkung der Salpetersäure auf Aloe.

1) Revue scientif. XXXIV, 170.

2) Jahresbericht XXIX, 241.

3) Buchn. Repert. II, 62, 145. Journal für prakt. Chem. XLVIII, 1. Ann. der Chem. und Pharm. LXXII, 285.

ben. Ich bedauere es, dass diese reichhaltige Arbeit mir nicht durch eine vollständigere Uebersetzung in allen ihren Theilen bekannt geworden ist, so dass ich, als der holländischen Sprache unkundig, gezwungen bin, die Angaben über Aloetinsäure, Aloeresinsäure, Chrysetinsäure, Chryjodin, Chrysindin-Ammoniumoxyd und deren nächste Derivate für diesen Bericht aus dem Auszuge zu nehmen, welcher von der Original-Abhandlung mir zu Händen gekommen ist.

Wendet man die Salpetersäure bei ihrer Einwirkung auf Aloe in unzureichender Menge an, oder lässt man sie nicht bei der Destillations-Wärme darauf einwirken und giesst man die in die Vorlage überdestillirende Salpetersäure nicht in die Retorte zurück, so erhält man hauptsächlich Aloetinsäure, dagegen aber wird erst dann, wenn das letztere geschieht und wenn man 8 Theile starker Salpetersäure auf 1 Theil Aloe anwendet, die von mehreren Chemikern sogenannte Chrysaminsäure erhalten, die ich jedoch aus Gründen, welche in dem vorigen Jahresberichte angeführt worden sind, Chrysinsäure nennen will. Behandelt man diese Chrysinsäure weiter mit noch mehr Salpetersäure, so entsteht die Säure, welche früher Chrysolepinsäure genannt worden ist, von welcher Säure aber nachher mehrere Chemiker dargelegt haben, dass sie mit der bereits bekannten Pikrinsalpetersäure identisch ist. Die Chrysinsäure ist in Wasser schwerer löslich als die Pikrinsalpetersäure, und sie kann daher von dieser dadurch gereinigt werden, dass man sie mit Wasser behandelt. Von dem der Aloe eingemengten Sand wird sie darauf durch Umkrystallisirung ihres Kalisalzes befreit, aus dem man sie dann durch im geringen Ueberschuss zugesetzte Salpetersäure wieder abscheidet, durch

welche dann auch noch vorhandene Einmengungen von Aloeresinsäure und Aloetinsäure oxydirt und ebenfalls in Chrysinsäure verwandelt worden. Da die Darstellung des Kalisalzes für die Bereitung der Säure sehr wichtig ist, diese Säure aber durch Einwirkung von überschüssigem freien Alkali leicht metamorphosirt wird, so bereitet man das in Rede stehende Kalisalz am besten auf die Weise, dass man die Chrysinsäure in einem Mörser mit einer Lösung von kohlensaurem Kali zusammenreibt, wodurch eine gelatinöse Verbindung entsteht, aus der man dann auf einem Filtrum einen Ueberschuss an kohlensaurem Alkali durch Waschen entfernt. Anstatt des kohlensauren Kali's kann man auch essigsaures Kali anwenden, und in diesem Falle kann man das Gemisch selbst kochen, weil die Essigsäure dabei frei wird und die Chrysinsäure gegen Veränderung schützt. Es ist jedoch besser kohlensaures Kali anzuwenden, wenn es sich darum handelt, das neutrale chrysinsaure Kali darzustellen.

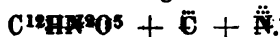
Die Chrysinsäure ist gewöhnlich amorph, zuweilen auch krystallinisch, besonders wenn sie sich aus einer durch Salpetersäure sehr sauren Flüssigkeit abgesetzt hat. Sie ist rein gelb, zuweilen mit einem Stich ins Grüne, oder auch hellgelb; ist sie aber orangefarbig, so deutet dies auf eine Einmischung von Aloetinsäure oder Aloeresinsäure hin. Sie löst sich wenig in kaltem Wasser, aber sie färbt dieses roth. Von siedendem Wasser wird sie in grösserer Menge aufgelöst, und die Lösung ist dann purpurroth. Leichter löst sie sich in Alkohol und in Aether. Sie ist eine starke Säure, welche nicht allein Essigsäure aus ihren Salzen austreibt, sondern selbst Chlorbarium und schwefelsaures Natron zersetzt. Von Salpeter- Chrysinsäure.

säure wird sie wenig aufgelöst und nur unbedeutend verändert, wiewohl sie durch eine längere Einwirkung derselben in Pikrinsalpetersäure verwandelt wird. Durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure wird sie nicht verändert, aber concentrirte Schwefelsäure zerstört sie, wie weiter unten angeführt werden soll. Kaustisches und kohlensaures Kali und Natron zersetzen die Chrysinsäure im Sieden, und dasselbe geschieht auch mit kaustischem Baryt und Kalk. Durch Ammoniumsulfhydrat färbt sie sich schön veilchen- oder indigoblau. Mit Ammoniak bildet sie keine Salze. Durch Kochen mit chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure scheint sie sich nicht zu verändern. Sie schmilzt in der Wärme, giebt dann gelbe Dämpfe aus, und in stärkerer Hitze wird sie zersetzt, wobei sie Ameisensäure, salpetrige Säure und Cyanwasserstoffsäure giebt, und eine kohlige Masse zurücklässt. Mulder fand die Chrysinsäure zusammengesetzt aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{14}	39,7	39,9	40,1
H^2	1,0	1,1	0,9
N^2	13,0	—	13,3
O^{12}	46,3	—	45,7,

was der Formel $C^{14}HN^2O^{11} + \dot{H} = Chr + \dot{H}$ entspricht. Die in Fabriken im Grossen dargestellte und im Handel vorkommende Chrysinsäure hat sich bei Mulder's Analyse ganz rein herausgestellt.

Mulder glaubt, dass die wasserfreie Chrysinsäure eine Verbindung von Oxalsäure und Salpetersäure mit einem noch nicht isolirten Gliede sey, und er betrachtet sie als zusammengesetzt aus:



$$C^{12}HN^2O^5 + \ddot{C} + \ddot{\ddot{N}}.$$

Grüne Chrysinsäure.

Die hier beschriebene Chrysinsäure kann auch noch in einer anderen Modification dargestellt werden, und in dieser wird sie erhalten, wenn man die Chrysinsäure in einem Oelbade mit Schwefelsäure kocht, die mit 3—4 Theilen Wasser verdünnt worden ist. Sie löst sich dabei zu einem braunen Liquidum auf, und wird dann daraus durch Wasser in Gestalt eines *grünen* Pulvers wieder ausgefällt. Dieses Pulver bildet jedoch durch siedende Behandlung mit Kali wieder gewöhnliches chrysinsaures Kali. Diese dunkelgrüne Modification der Chrysinsäure verwandelt sich durch Kochen mit Wasser wieder in die gelbe Modification. Zuweilen erhält man durch das Kochen mit Schwefelsäure ein ölartiges Pulver, und in diesem Falle geht sie leichter wieder in die gelbe Modification zurück. Durch drei damit ausgeführte Analysen hat es sich herausgestellt, dass sie eben so zusammengesetzt ist, wie die gelbe Chrysinsäure, und dass also die Zusammensetzung der Formel $C^{14}HN^{2}O^{11} + \dot{H}$ entspricht. Mit Basen bildet sie keine andere Verbindungen, wie die gelbe Chrysinsäure und sie scheint durch die Basen in diese letzteren umgesetzt zu werden.

Chrysinsaures Kali bildet Krystallblätter von grüngelber Farbe und einem helleren Glanz. Zuweilen spielt die Farbe desselben in Purpur und Roth. Hat sich dieses Salz aus einer rasch abgekühlten Lösung abgesetzt, so ist es amorph, nicht grün und zeigt dann auch nicht jenes Farbenspiel, sondern es ist dunkelroth und violett. Das lufttrockne Salz ist nach der Formel $\dot{K}Chr + 3\dot{H}$ zusammengesetzt. Es verliert, wiewohl langsam, bei + 120° sein Krystallwasser, worauf es sich bei der Analyse zusammengesetzt zeigte aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{14}	34,1	33,9
H	0,8	0,4
N^2	11,2	11,3
O^{11}	35,3	35,4
$\dot{K}$	18,6	19,0,

was der Formel $\dot{K}C^{14}HN^2O^{11}$ entspricht. Dieses Salz verpufft beim Erhitzen gleichwie die folgenden, und es wird durch concentrirte, aber nicht durch verdünnte, Säuren zersetzt.

Chrysinsaures Natron bildet eine rothe Gelée, wenn man die Chrysinsäure mit essigsaurem Natron zusammenreibt. Kühlt man dann die gesättigte Lösung desselben in Wasser rasch ab, so scheidet es sich als ein rothes Pulver ab, welches zuweilen die grüngelbe Farbe des Kalisalzes hat. Beim langsamen Abkühlen wird es krystallinisch. Nach der Analyse auf den Gehalt an Natron und an Wasser entspricht es der Formel $\dot{N}aChr + 3\dot{H}$.

Chrysinsaure Baryterde, $\dot{B}aChr + 5\dot{H}$, ist ein rothes und in Wasser vollkommen unlösliches Salz welches beim Erhitzen bis zu + 100° bald 3 Atome Wasser verliert, darauf wiewohl höchst langsam noch 1 Atom davon, und das letzte Atom erfordert eine höhere Temperatur um ausgetrieben zu werden. Es ist auf den Gehalt an C, H, $\dot{H}$ und $\dot{B}a$ analysirt worden.

Chrysinsaure Strontianerde ist ein hell purpurfarbiges uud in Wasser etwas lösliches Salz.

Chrysinsaure Kalkerde ist auf den Gehalt an Wasser und an Kalk analysirt, wonach sie der Formel $\dot{C}aChr + 6\dot{H}$ entspricht.

Chrysinsaure Talkerde ist hellroth und in Wasser ziemlich löslich. Nach der Analyse auf den Gehalt

an $\dot{H}$ und an $\dot{M}g$ wird sie durch die Formel $\dot{M}gChr + 6\dot{H}$ ausgedrückt.

Chrysinsaures Zinkoxyd ist purpurfarbig und wenig löslich in Wasser.

Chrysinsaures Eisenoxydul ist dunkelviolett und ziemlich leicht löslich.

Chrysinsaures Eisenoxyd hat dieselbe Farbe, ist aber schwerer löslich.

Chrysinsaures Cadmiumoxyd ist dunkel purpurfarbig, und sehr löslich in Wasser.

Chrysinsaures Zinnoxydul. Setzt man die Chrysinsäure zu einer Lösung von Zinnchlorür, so nimmt die Flüssigkeit zuerst eine violette und darauf eine indigoblaue Farbe an, aber es schlägt sich dabei nichts nieder. Die Farbe wird in der Wärme schöner, und es scheint davon Anwendung in der Färbekunst gemacht werden zu können.

Chrysinsaures Manganoxydul, $\dot{M}nChr + 5\dot{H}$, ist schön roth und ziemlich auflöslich. Es wurde auf den Gehalt an $\dot{H}$ und $\dot{M}n$ analysirt.

Chrysinsaures Kupferoxyd, $\dot{C}uChr + 4\dot{H}$, schlägt sich, wenn es rein ist, mit dunkelrother Farbe nieder. Es wurde auf den Gehalt an $\dot{C}u$ und $\dot{H}$ analysirt.

Chrysinsaures Bleioxyd ist nach der Bestimmung des Gehalts an $\dot{H}$ und $\dot{P}b$ = $\dot{P}bChr + 5\dot{H}$, und es wird neutral erhalten, wenn man die Chrysinsäure bei $+ 80^0$ mit neutralem essigsaurem Bleioxyd zusammenreibt, und dann eine Zeitlang damit digerirt, wobei die Säure allmälig eine rothe Farbe annimmt. Wird dagegen eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd in der Wärme mit einer Lösung von chrysinsaurem Kali gefällt, so bekommt man ein *basisches Salz*, zu-

sammengesetzt nach der Formel $\dot{P}b^2C^{14}HN^2O^{11}$, indem die Analyse ergab:

	Gefunden.	Berechnet.
C^{14}	20,28	19,8
H	0,61	0,2
N^2	6,20	6,6
O^{11}	21,31	20,8
$\dot{P}b^2$	51,90	52,6.

Chrysinsaures Kobaltoxydul ist gelbbraun und wenig auflöslich.

Chrysinsaures Nickeloxydul ist schön purpurfarbig und in Wasser löslich.

Chrysinsaures Quecksilberoxydul ist purpurfarbig roth und wenig löslich.

Chrysinsaures Quecksilberoxyd scheint auflöslich zu seyn.

Chrysinsaures Chromoxyd ist schmutzig braun und schwer löslich.

Chrysinsaures Silberoxyd schlägt sich dunkel violett nieder, wenn man salpetersaures Silberoxyd in eine warme Lösung von der Chrysinsäure tropft, aber dieses geschieht nicht, wenn die Lösung sauer ist.

Chrysinsaures Goldoxyd schlägt sich gelbbraun nieder und ist in warmem Wasser auflöslich.

Chrysinsaures Platinoxyd ist schmutzig gelb und fast unauflöslich.

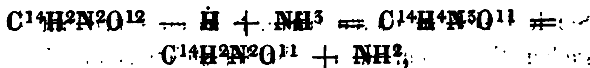
Chrysaminsaures Ammoniumoxyd. Chrysamid.

Die *Chrysinsäure bildet beim Behandeln mit Ammoniak* kein Ammoniumoxydsalz, indem, wenn man die erhaltene Lösung nachher mit Salpetersäure versetzt, keine Chrysinsäure mehr niedergeschlagen wird, was aber doch nach anhaltemdem Kochen damit wieder stattfindet. Auch schlagen sich nicht die Salze von Baryt und Bleioxyd der Chrysinsäure nie-

der, wenn man die Lösung dieser Säure in Ammoniak mit löslichen Salzen von Baryt oder Bleioxyd versetzt. Als **Mulder** trocknes Ammoniakgas bei + 100° über Chrysinsäurehydrat leitete, fand er, dass die Säure 4,8 Procent Wasser verlor, dass sie aber doch ihr Gewicht um 4 Procent vermehrte. Das dadurch gebildete Product wurde dann bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.		Berechnet.
C^{14}	38,00	37,62	38,6
H^{4}	2,08	2,07	1,8
N^{3}	—	19,15	19,3
O^{11}	—	41,16	40,3.

In Folge dieses Resultats betrachtet er das Product als ein Amid, welches er *Chrysamid* nennt, gebildet in folgender Art:



$$C^{14}H^{2}N^{2}O^{12} - \dot{H} + NH^{3} = C^{14}H^{4}N^{3}O^{11} = C^{14}H^{2}N^{2}O^{11} + NH^{2},$$

wenn Ammoniakgas über die Säure geleitet wird. Es ist also ein Amid des Hydrats der Chrysinsäure. Nach dieser Ansicht hätte der Wasserverlust 4,3 und die Gewichtszunahme 3,8 Proc. betragen müssen, was also sehr nahe mit den Resultaten der Versuche übereinstimmt. Die Bildung dieses Amids erscheint höchst ungewöhnlich, und daher glaube ich, dass die Natur der in Rede stehenden Verbindung auf eine ganz andere Weise erklärt werden muss, was auch aus mehrern andern Eigenschaften der Verbindung deutlich hervorgeht, besonders aus der, dass sie mit Basen salzartige Verbindungen eingehen kann, wobei wahrscheinlich, was jedoch nicht genauer untersucht worden ist, nachher Ammoniak in der Flüssigkeit bleibt, da nämlich die so gebildete Verbindung in Wasser unlöslich ist. Ich halte diese Verbindung nur

für ein Ammoniumoxydsalz von der Aminsäure der Chrysinsäure, d. h. für *chrysaminsaures Ammoniumoxyd*, in welchem zwar die Elemente nach den in der Formel angegebenen Verhältnisse gegen einander enthalten sind, aber in der doppelten Anzahl von Atomen, wonach die richtige Formel $= \bar{\mathrm{N}}\bar{\mathrm{H}}^2\mathrm{C}^{14}\bar{\mathrm{H}}\bar{\mathrm{N}}^2\mathrm{O}^{10} + \bar{\mathrm{N}}\dot{\bar{\mathrm{H}}}^4\mathrm{C}^{14}\bar{\mathrm{H}}\bar{\mathrm{N}}^2\mathrm{O}^{11} = \mathrm{AdC}^{14}\bar{\mathrm{H}}\bar{\mathrm{N}}^2\mathrm{O}^{11} + \dot{\mathrm{A}}\mathrm{mChr}$ werden würde. Diese Verbindung hat eine violette Farbe, löst sich in Wasser und besonders in Alkohol und Aether mit violetter Farbe auf und krystallisirt daraus in violett-goldgrünen Blättern. Sie verändert sich nicht durch Salpetersäure, wenn man sie nicht längere Zeit damit behandelt. Verdünntes kaustisches Kali verwandelt die violette Farbe der Lösung in Braun, und concentrirte Kalilauge bildet damit chrysinsaures Kali unter Entwickelung von Ammoniak. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit hellgelber Farbe auf und scheidet sich aus der Lösung durch wenig Wasser grüngelb wieder ab; setzt man aber mehr Wasser auf einmal hinzu, so entsteht die Verbindung von Neuem wieder. Durch anhaltende Einwirkung der Schwefelsäure bildet sich Chrysinsäure. Kocht man die Verbindung längere Zeit mit sehr verdünnter Schwefelsäure, so wird die freie Chrysaminsäure in Gestalt eines grünen Pulvers abgeschieden, während schwefelsaures Ammoniumoxyd in der Lösung bleibt. In ihrer Lösung in Wasser bildet Salpetersäure einen flockigen Niederschlag.

Behandelt man die Chrysinsäure auf nassem Wege mit flüssigem Ammoniak, so bildet sich dieselbe Verbindung. Im Anfange ist die Verbindung roth, und sie bringt dann beim Behandeln mit Salpetersäure leicht Chrysinsäure hervor; aber sie wird bald violett und sie erfordert in diesem Falle Siedhitze, um

die frühere Chrysinsäure wieder zu bilden. Die auf nassem Wege hervorgebrachte Verbindung scheint Wasser zu enthalten und der Formel $AdC^{14}\bar{H}N^{2}O^{10} + \mathring{A}mChr + 4\dot{\bar{H}}$ zu entsprechen; aber dieses Wasser verliert sie leicht in höherer Temperatur und beim Trocknen über Schwefelsäure im luftleeren Raume.

Das chrysaminsaure Ammoniumoxyd giebt, wenn man die Lösung desselben in Wasser mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd in Wasser vermischt, einen flockigen violetten Niederschlag, welcher in Wasser nicht, aber in Alkohol auflöslich ist.

Die *Aloetinsäure* wird auf die Weise dargestellt, dass man 1 Theil Aloe mit 8 Theilen starker Salpetersäure erwärmt, bis eine Entwickelung von Stickoxydgas anfängt. Das Liquidum wird darauf von Neuem erwärmt und verdunstet, wobei sich dann ein gelbes Pulver absetzt, welches sich auf Zusatz von Wasser vermehrt. Dieses Pulver wird mit Wasser gewaschen und durch Auflösen in Alkohol von Chrysinsäure gereinigt, indem diese Säure darin weit weniger löslich ist, als die Aloetinsäure. Durch Verdunsten des Alkohols wird darauf die Aloetinsäure erhalten und durch wiederholte Umkrystallisirungen gereinigt. Aloetinsäure.

Die Aloetinsäure ist ein orangefarbiges, krystallinisches Pulver, hat einen bitteren Geschmack, ist wenig löslich in kaltem Wasser, aber löslicher in siedendem Wasser, und ziemlich löslich in Alkohol. Sie ist zwar in vielen Beziehungen der Chrysinsäure ähnlich, aber sie unterscheidet sich davon sowohl durch ihre grössere Löslichkeit in Wasser und Alkohol, als auch durch ihre stets orangegelbe Farbe, welche niemals grüngelb ist. Sie unterscheidet sich ferner von der Chrysinsäure durch die grössere Leichtlös-

lichkeit ihrer Salze von Kali und Natron. Mit Baryt und Bleioxyd bildet sie unlösliche Salze. Von Ammoniak wird sie mit violetter Farbe aufgelöst und der dabei stattfindende Process soll weiter unten angeführt werden. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Berechnet
C^{14}	41,6	41,5	41,5	41,4
H^5	1,5	1,7	1,4	1,5
N^2	14,5	14,4	14,4	13,8
O^{11}	—	—	—	43,3,

welche Resultate mit der Formel $C^{14}H^2N^2O^{10} + \dot{H}$ übereinstimmen, wonach sie also 1 Doppelatom Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff weniger enthält, als die Chrysinsäure.

Aloetinsaure Baryterde wird durch Digestion der Säure mit überschüssiger essigsaurer Baryterde dargestellt, und ist ein braunrothes Pulver, nach dem Trocknen bei + 120° zusammengesetzt aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet	Atome	Berechnet
C	30,9	30,7	14	31,1	14	30,1
H	1,0	1,2	2	0,7	3	1,1
N	9,8	9,9	2	10,3	2	10,0
O	—	—	10	29,6	11	31,5
$\dot{B}a$	27,4	27,2	1	28,3	1	27,3.

Mulder stellt dafür die Formel $\dot{B}aC^{14}H^2N^2O^{10}$, aber Liebig die Formel $\dot{B}aC^{14}H^2N^2O^{10} + \dot{H}$ auf, welche letztere besser mit dem gefundenen Resultat übereinstimmt, aber zugleich auch eine Unsicherheit in der Zusammensetzungsformel für die Säure ausweist, welche in ihrem ungebundenen Zustande dann auch = $C^{14}H^5N^2O^{11} + \dot{H}$ seyn kann. Allerdings hat Mulder diesen Einwurf durch Analyse des Bleisalzes die-

ser Säure zu beseitigen gesucht, welches Salz durch Fällung von essigsaurem Bleioxyd mit einer Lösung des Barytsalzes in vielem Wasser dargestellt wurde. Aber diese Analyse, welche in dem Salze einen Gehalt an 54,5 Procent Bleioxyd herausstellte, während der nach der Formel $\dot{P}b^2C^{14}H^2N^2O^{10}$ berechnete nur 53,5 Procent beträgt, weicht zu sehr ab, um darauf ein sicheres Urtheil gründen zu können. Von siedender Salpetersäure wird die Aloetinsäure in Chrysinsäure verwandelt dadurch, dass sie (nach Mulder's Formel) 1 H darin oxydirt und an den Rest 1 Atom Sauerstoff abgiebt.

Leitet man Ammoniakgas bei + 100° über Aloetinsäure, so entzündet sie sich, und unter Entwickelung von vielem Gas wird ein schwarzer Körper gebildet, der in Wasser, Alkohol, Kali und in Ammoniak unlöslich ist. Ist dagegen das Ammoniakgas mit vieler atmosphärischer Luft verdünnt, so bildet sich ein dunkel violetter Körper, unter Abscheidung von Wasser. Dieser Körper bildet mit Salpetersäure schon in der Kälte leicht wieder Aloetinsäure, und ist nach dem Trocknen bei + 100° zusammengesetzt aus: Aloetinaminsaures Ammoniumoxyd. Aloetinamid.

	Gefunden.	Berechnet.
C^{14}	39,16	39,8
H^5	2,54	2,4
N^3	20,58	19,9
O^{10}	37,72	37,9.

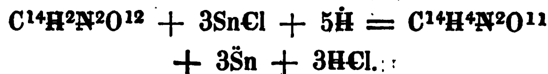
Mulder nennt ihn Aloetinamid, indem er ihn nach der Formel $C^{14}H^3N^2O^{10} + NH^2$ zusammengesetzt betrachtet, wonach er das Amid der wasserhaltigen Aloetinsäure seyn würde. Inzwischen glaube ich, dass ein solches Amid nicht existiren kann, dass aber die relativen Atome der Elemente richtig angegeben worden sind. Meiner Ansicht nach sind sie jedoch

in der doppelten Anzahl darin enthalten, so dass die Verbindung als das *Ammoniumoxydsalz von einer Aloetinaminsäure* $= NH^2C^{14}H^2N^2O^9 + \dot{N}H^4C^{14}H^5N^2O^{10}$ betrachtet werden muss. Behandelt man diese Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure in der Wärme, so scheint sich die Aloetinsäure daraus abzuscheiden, indem ein grüner Körper dabei ungelöst bleibt.

Hydroaloetinsäure. Mit dem Namen *Hydroaloetinsäure* bezeichnet Mulder einen Körper, welcher sich in Gestalt eines schwarzen dunkelvioletten Pulvers abscheidet, wenn man Chrysinsäure mit Wasser und einem Ueberschuss von Zinnchlorür kocht, und Mulder glaubt, dass diese Verbindung in der Färberei Anwendung finden könnte. Er fand sie zusammengesetzt aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{14}	—	19,3	19,5
H^4	—	1,1	0,9
N^2	—	6,4	6,6
O^{11}	—	21,2	20,6
$\dot{S}n^3$	51,9	52,1	52,4,

und er erklärt ihre Bildung auf folgende Weise:



$$C^{14}H^2N^2O^{12} + 3SnCl + 5\dot{H} = C^{14}H^4N^2O^{11} + 3\ddot{S}n + 3HCl.$$

Sie ist unlöslich in allen Flüssigkeiten. Beim Behandeln mit Kalilauge färbt sie sich unter Entwickelung von Ammoniak schön blau. Uebergiesst man dieses Zinnsalz mit starker Salpetersäure, so entwickelt sich nitröses Gas, und wenn man dann Kali im Ueberschuss zusetzt, so löst sich das mit dem Zinnoxyd gemengte Pulver auf, und die Lösung verhält sich dann wie aloetinsaures Kali. Kocht man es dagegen mit der Salpetersäure und setzt man dann Wasser zu, so bildet sich kein leicht lösliches Kalisalz.

Den Angaben von **Schunck** widersprechend, hält **Mulder** die Producte, welche durch Einwirkung der Salpetersäure auf Aloe gebildet werden (und welche dabei in Wasser leicht lösliche Salze bilden) und die, welche durch Einwirkung von Kali auf Chrysinsäure entstehen, für verschiedene. Das erstere, wofür **Mulder** den Namen *Aloeresinsäure* beibehält, wird erhalten, wenn man die Lösung, aus welcher sich die Aloetinsäure abgesetzt hat, mit kohlensaurem Kalk sättigt und dann die von oxalsaurem Kalk abfiltrirte Flüssigkeit mit neutralem essigsaurem Bleioxyd ausfällt. Der dadurch sich bildende Bleiniederschlag hat jedoch einen ungleichen Bleioxydgehalt, wiewohl der organische Körper doch immer eine constante Zusammensetzung hat und nach 3 Analysen enthält: Aloeresinsäure.

	Gefunden			Berechnet
C^{14}	42,7	42,8	42,3	42,7
H^{5}	2,2	1,9	2,4	1,5
N	7,4	7,4	7,4	7,1
O^{12}	47,7	47,9	47,9	48,7,

wonach die Zusammensetzung der angenommenen wasserfreien Aloeresinsäure durch die Formel $C^{14}H^{5}NO^{12}$ ausgedrückt wird, oder mit dem Symbol Ars, was sich aber darauf gründet, dass das Bleisalz von $\dot{P}b^{5}$Ars ausgemacht wird, welches 63 Procent Bleioxyd voraussetzt, während der Bleioxydgehalt nach einem Mittel von 3 Analysen nur = 61,8 Procent gefunden wurde. Die Aloeresinsäure wird in Gestalt einer braunen amorphen Masse erhalten, wenn man das Bleisalz in Wasser anrührt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die Wasserlösung filtrirt und verdunstet. Mit Alkalien und Erden bildet sie lösliche aber mit Metalloxyden unlösliche Salze. Kocht man sie mit Salpetersäure, so bildet sich daraus zu-

erst Aloetinsäure und darauf aus dieser wiederum Chrysinsäure, so dass sie das erste Product von der Einwirkung der Salpetersäure auf Aloe ist.

Chrysatinsäure. Durch Kochen der Chrysinsäure mit einer ziemlich starken Kalilauge bekommt man eine braune Lösung, woraus, wenn man sie in der Wärme mit Essigsäure übersättigt und neutrales essigsaures Bleioxyd hinzusetzt, ein reichlicher brauner Niederschlag abgeschieden wird, welcher nach dem Trocknen bei + 130° bei der Analyse einen Gehalt an 58,64 bis 58,78 Procent Bleioxyd herausstellte, während der darin mit dem Bleioxyd verbundene organische Körper zusammengesetzt gefunden wurde aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{24}	46,22	46,15	46,2
H^{6}	1,89	1,89	1,9
N^{5}	13,01	13,69	13,5
O^{15}	38,88	38,27	39,4.

Mulder hat die hierin vorhandene Säure *Chrysatinsäure* genannt, und er glaubt, dass das Bleioxydsalz durch die Formel $\dot{P}b^{4}C^{24}H^{6}N^{5}O^{15}$ ausgedrückt werde, welche 58,8 Procent Bleioxyd erfordert. Die Chrysatinsäure ist in Wasser und in verdünnten Säuren löslich und sie bildet mit Kali, Natron, Kalk und Baryt lösliche, aber mit Bleioxyd und Silberoxyd unlösliche Salze. Beim Behandeln mit Salpetersäure bildet sie keine Chrysinsäure.

Chryjodin. *Chryjodin* nennt Mulder einen violetten Körper, welcher durch die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Chrysinsäure in der Siedhitze entsteht. Dabei werden salpetrige Säure, schweflige Säure, Kohlensäure und Kohlenoxyd entwickelt, und nach vollendeter Einwirkung hat man einen gelblichen, violetten, in Wasser unlöslichen Körper, den

man durch Waschen von anhängender Schwefelsäure befreit. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{56}	55,9	55,1	55,1
H^{8}	1,9	1,9	1,3
N^{5}	6,5	6,2	6,9
O^{28}	35,7	36,8	36,7,

wonach er, wie Mulder glaubt, mit der Formel $C^{56}H^{8}N^{5}O^{28}$ ausgedrückt werden müsse. Die Bildung desselben geschieht auf die Weise, dass 5 Atome $\dddot{N}$ von 4 Atomen wasserhaltiger Chrysinsäure weggehen. Aber diese Erklärung giebt für die anderen gleichzeitig entwickelten Gase keine Rechenschaft. Behandelt man Chryjodin mit Salpetersäure, so entwickeln sich nitröse Dämpfe, und man erhält eine rothe Lösung, welche jedoch bei der Behandlung mit Kali keinen Gehalt an Chrysinsäure zeigt. Kali löst das Chryjodin mit schön violetter aber nicht blauer Farbe, und durch hinzugesetzte Chlorwasserstoffsäure wird ein violetter geléeartiger Körper ausgefällt. Sein Verhalten gegen Ammoniak scheint darauf hinzudeuten, dass er eine Verbindung von zwei Körpern $= C^{28}H^{4}NO^{15}$ und $C^{28}H^{4}N^{2}O^{15}$ ist. Denn wird er mit flüssigem Ammoniak übergossen, so löst sich ein Theil davon auf, während ein anderer ungelöst bleibt. Der ungelöste dunkelbraune Körper, welcher nach dem Trocknen bei + 120° zusammengesetzt gefunden wurde aus:

	Gefunden.	Berechnet.
C^{28}	52,45	52,4
H^{8}	2,81	2,5
N^{4}	14,03	13,0
O^{15}	30,72	32,1,

wird von Mulder *Chryjodamid* genannt, und derselbe erklärt die Bildung auf folgende Weise:



$$C^{28}H^{4}NO^{15} + 2NH^{3} - 2\dot{H} = C^{28}H^{8}N^{3}O^{15};$$

inzwischen scheint dieses Verhältniss der Einwirkung von 2 Atomen Ammoniak unter Austritt von 2 Atomen Wasser vielmehr darauf hinzudeuten, dass auch der Körper $C^{28}H^{8}N^{3}O^{15}$ zusammengesetzt ist, und ausserdem weicht das gefundene Resultat von dem berechneten sehr ab.

Der bei der Behandlung des Chryjodins mit Ammoniak im Wasser aufgelöst gebliebene Theil wird beim Verdunsten in Gestalt einer indigoblauen Masse erhalten, welche zusammengesetzt gefunden wurde aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{28}	50,1	49,8
H^{10}	3,2	2,9
N^{4}	16,4	16,5
O^{15}	30,3	30,8,

und Mulder erklärt die Bildung desselben auf folgende Weise:



$$C^{28}H^{4}N^{2}O^{15} + 2NH^{3} = C^{28}H^{10}N^{4}O^{15},$$

und er nennt es *Chryjodammoniumoxyd*. Es löst sich leicht in Kali mit Entwickelung von Ammoniak, wobei es seine blaue Farbe in Violett verwandelt, und die Lösung wird durch Chlorwasserstoffsäure gefällt.

Chrysindin-Ammonium-oxyd.

Erhitzt man die Chrysinsäure mit flüssigem Ammoniak, indem man Schwefelwasserstoffgas hineinleitet, so färbt sich die Lösung zuerst violett und darauf indigoblau. Dabei bleibt ein Theil ungelöst, während ein anderer aufgelöst wird. Den ungelösten Theil, welcher nach dem Trocknen bei + 130° zusammengesetzt gefunden wurde aus:

	Gefunden		Berechnet
	direct.	Nach Abzug des Schwefels.	
C^{28}	45,4	47,5	48,0
H^{8}	2,4	2,5	2,3
N^{5}	19,2	20,1	20,0
O^{13}	28,6	29,9	29,7
S	4,4	—	—

nennt Mulder *Chrysindinammoniumoxyd*, und er glaubt, dass der Schwefel nur mechanisch eingemengt sey.

Beim Verdunsten der Lösung des löslichen Theils wird ein blauer Rückstand erhalten, welcher nach dem Trocknen bei + 120° zusammengesetzt gefunden wurde aus: Chrysindamid.

	Gefunden		Berechnet
	direct.	Nach Abzug des Schwefels.	
C^{28}	42,83	43,4	43,0
H^{9}	2,63	2,7	2,4
N^{5}	17,30	17,5	17,9
O^{9}	35,84	36,4	36,8
S	1,40	—	—

und welcher *Chrysindamid* genannt worden ist.

Leitet man schweflige Säure in eine Lösung von Chrysinsäure in Ammoniak bis zum Ueberschuss, so bekommt man eine braune Flüssigkeit, worin Chlorwasserstoffsäure keinen Niederschlag bewirkt. Leitet man schweflige Säure in mit warmem Wasser angerührte Chrysinsäure bis zum Ueberschuss und setzt man dann Ammoniak hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit ebenfalls braun. Wendet man dagegen die schweflige Säure nicht im Ueberschuss an, so erhält man eine violette und ganz klare Flüssigkeit, in welcher Chlorwasserstoffsäure beim Erwärmen einen braunen geléeartigen Niederschlag hervorbringt, unter

Entwickelung von schwefliger Säure. Aus diesen Verhältnissen stellt sich also heraus, dass die genauere Erforschung noch vieler Punkte übrig geblieben ist, und dass Mulder's interessante Arbeit, ungeachtet so viele Zeit darauf verwandt worden ist, doch noch viele Fragen unbeantwortet lässt.

Pflanzenbasen. Ueberchlorsaures Morphin. Bödecker[1]) hat überchlorsaures Morphin dargestellt, dadurch, dass er reines Morphin mit wasserhaltiger Ueberchlorsäure sättigte. Es bildet weisse, seideglänzende, büschelförmig vereinigte Krystallnadeln, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schmilzt bei + 150⁰ unter Abgabe seines Krystallwassers und explodirt beim stärkeren Erhitzen. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $mph\dot{A}m\dddot{\dot{C}l} + 4\dot{H}$.

Prüfung des Opiums. Guillermond[2]) hat folgende Methode angegeben, um Opium auf seinen Gehalt an Morphin zu prüfen: Man reibt 15 Grammen Opium in einem Mörser mit 60 Grammen 71procentigem Alkohol zusammen, filtrirt und presst die gebildete und gefärbte Lösung aus, behandelt das Ungelöste noch Mal mit 40 Grammen Alkohol von derselben Stärke, und setzt zu den zusammengegossenen Auszügen 4 Grammen kaustisches Ammoniak. Nach 12 Stunden hat sich dann ein Niederschlag von Morphin mit einer geringen Einmengung von Narkotin an den inneren Wänden des Gefässes in krystallinischer Form abgesetzt, welcher auf einem Filtrum durch Waschen mit Wasser von eingemengtem mekonsaurem Ammoniumoxyd befreit, dann in ein anderes Gefäss gebracht und mit Wasser angerührt wird, worauf man das leichtere Narkotin mit Wasser abschlämmen kann, indem das

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXXI, 63.
2) Journ. de Ch. et de Pharm. XVI, 17.

Morphin schwerer ist und also rascher darin zu Boden sinkt. Guillermond giebt an, dass ein gutes Opium auf diese Weise wenigstens 1,25 — 1,5 Grammen (also 8,2 bis 10 Procent) Morphin geben müsse.

Ueberchlorsaures Codein ist dem Morphinsalze ähnlich, aber es ist leichter löslich in Wasser und in Alkohol. Ueberchlorsaures Codein.

Morphin und Codein können nicht direct mit der Ueberjodsäure verbunden werden, weil sich die Basen und die Säure wechselseitig zersetzen unter Abscheidung von Jod, was insbesondere bei dem Morphin der Fall ist.

Nicholson und Abel[1]) haben gemeinschaftlich eine Untersuchung über das Strychnin begonnen. Der bis jetzt publicirte Theil davon umfasst nur Analysen der freien Base und der Salze derselben. Wiewohl sich bereits schon mehrere Chemiker mit diesem Gegenstande beschäftigt hatten, so war doch eine gewisse Unsicherheit über die atomistische Constitution des Strychnins übrig geblieben. Nicholson und Abel fanden das Strychnin zusammengesetzt aus: Strychnin.

	Gefunden				Mittel	Berechnet
C^{42}	75,35	75,34	75,45	—	75,38	75,44
H^{22}	6,85	6,76	6,65	6,59	6,71	6,58
N^{2}	8,52	8,81	—	—	8,66	8,38
O^{4}	—	—	—	—	—	9,60

wonach sie die atomistische Zusammensetzung mit der Formel $C^{42}H^{19}NO^{4} + Ak =$ *str*Ak ausdrücken, woraus dann für das Atomgewicht desselben die Zahl 4175 folgt, welche ziemlich gut mit der Mittelzahl = 4160,9 übereinstimmt, die sie bei den analytischen

1) Chem. Soc. Quat. Journ. II, 24. — Ann. der Chem. und Pharm. LXXI, 79.

Bestimmungen bekamen, angestellt mit den Doppelsalzen von Platin, Gold und Palladium, wobei sie von dem Doppelsalz von Platin die Zahl 4213,75, bei dem von Gold die Zahl 4040 und bei dem von Palladium die Zahl 4225 bekommen hatten. Allerdings kann man in Folge der gemachten Bestimmungen die Anzahl der im Strychnin enthaltenen Wasserstoffatome noch in Frage stellen, aber da Nicholson und Abel angeben, dass die in der Formel aufgestellte Anzahl auch durch die Metamorphosen unterstützt werde, welchen das Strychnin fähig ist, und in Betreff welcher sie versprechen, in Zukunft genauere Rechenschaft zu geben, so dürfte es wohl für die Gegenwart am richtigsten seyn, ihre Formel $C^{42}H^{22}N^{2}O^{4}$ als diejenige anzunehmen, welche am genauesten die Zusammensetzung des Strychnins repräsentirt.

Strychnin-Chlorammonium, *str*AmCl + $3\dot{H}$. Das wasserfreie Salz gab als Mittelzahlen der Analysen: C = 67,82, H = 6,43 und Cl = 9,55, während die Rechnung C = 68,01, H = 6,20 und Cl = 9,58 fordert. Der Wassergehalt wurde = 7,17 gefunden, während die Rechnung 6,79 verlangt. Dieser Wassergehalt geht bei + 100° oder im luftleeren Raume über Schwefelsäure daraus weg, gleichwie dieses auch der Fall ist mit den Jod- und Bromverbindungen, so wie mit den Salzen von Schwefelsäure und Phosphorsäure.

Strychnin-Bromammonium, *str*AmBr, krystallisirt, und es ist auf den Gehalt an C, H und Br analysirt worden.

Strychnin-Jodammonium, *str*AmJ, ist eins von den unlöslichsten Strychninsalzen. Es wurde auf den Gehalt an C, H und J analysirt.

Strychnin-Rhodanammonium, *str*AmC^2NS^2, wurde auf den Gehalt an C und H analysirt, so wie auch durch Fällung mit Ammoniak und Silbersalz auf den Gehalt an Strychnin und Rhodan.

Neutrales schwefelsaures Strychninammoniumoxyd, *str*$\dot{\text{A}}\text{m}\ddot{\text{S}}$, krystallisirt in grossen vierseitigen Prismen. Es wurde auf den Gehalt an C, H und $\ddot{\text{S}}$ analysirt.

Saures schwefelsaures Strychninammoniumoxyd, *str*$\dot{\text{A}}\text{m}\ddot{\text{S}} + \dot{\text{H}}\ddot{\text{S}}$, krystallisirt in langen feinen Nadeln, und ist auf den Gehalt an C, H und $\ddot{\text{S}}$ analysirt worden.

Salpetersaures Strychninammoniumoxyd, *str*$\dot{\text{A}}\text{m}\ddot{\ddot{\text{N}}}$, ist auf den Gehalt an C und H analysirt worden. Es schiesst in farblosen Nadeln an, wenn man fein geriebenes Strychnin in etwas warmer aber sehr verdünnter Salpetersäure auflöst. Starke Salpetersäure zersetzt die Base, wobei die Lösung gelb gefärbt wird, und man erhält dann ein salpetersaures Salz von einer neu gebildeten Base.

Die Existenz von einem sauren salpetersauren Salz wird von Nicholson und Abel in Abrede gestellt.

Chromsaures Strychninammoniumoxyd, *str*$\dot{\text{A}}\text{m}\ddot{\text{C}}\text{r}$, schlägt sich gelbbraun nieder, wenn man die Lösung von Strychnin-Chlorammonium mit chromsaurem Kali vermischt. Es ist in warmem Wasser auflöslich, und aus der Lösung schiessen beim Erkalten orangegelbe Nadeln an, welche sich schwierig in Wasser und in Alkohol auflösen. Es wurde auf den Gehalt an $\ddot{\text{C}}\text{r}$ analysirt.

Auch scheint ein saures Salz zu existiren, was aber nicht genauer untersucht wurde.

Neutrales oxalsaures Strychninammoniumoxyd,

str$\dot{\mathrm{A}}\mathrm{m}\ddot{\mathrm{C}}$, wird durch Sättigen der Säure mit Strychnin bis zur neutralen Reaction erhalten. Es wurde auf den Gehalt an Base und an Säure analysirt.

Saures oxalsaures Strychninammoniumoxyd, str$\dot{\mathrm{A}}\mathrm{m}\ddot{\mathrm{C}} + \dot{\mathrm{H}}\ddot{\mathrm{C}}$, schiesst aus einer durch Oxalsäure sauren Lösung an, und ist auf den Gehalt an Base und an Säure analysirt worden.

Saures weinsaures Strychninammoniumoxyd, str$\dot{\mathrm{A}}\mathrm{m}\overline{\mathrm{T}} + \dot{\mathrm{H}}\overline{\mathrm{T}}$, krystallisirt in Nadeln und ist auf den Gehalt an Base analysirt worden.

Neutrales weinsaures Strychninammoniumoxyd, str$\dot{\mathrm{A}}\mathrm{m}\overline{\mathrm{T}}$, wird erhalten, wenn man das saure Salz mit Strychnin sättigt. Es krystallisirt ebenfalls in Nadeln, und ist auf den Gehalt an Base analysirt worden.

Versucht man durch Auflösen von Strychnin in saurem weinsaurem Kali ein Doppelsalz von weinsaurem Kali und weinsaurem Strychnin hervorzubringen, so erhält man bei dem Verdunsten der Lösung ein solches Salz nicht, sondern nur neutrales weinsaures Kali und saures weinsaures Strychninammoniumoxyd.

*Strychninammonium-Platinchlorid, str*AmCl + $\mathrm{PtCl^2}$, schlägt sich weissgelb gefärbt nieder, aber es ist im krystallisirten Zustande dem Musivgold sehr ähnlich gefärbt. In Wasser und Aether ist es fast unlöslich und schwer löslich in Alkohol. Bei der Analyse gab es folgende Resultate:

	Gefunden										Mittel	Berechnet
C^{42}	46,64	46,72	—	—	—	—	—	—	—	—	46,69	46,65
H^{25}	4,51	4,38	—	—	—	—	—	—	—	—	4,44	4,26
N^2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5,18
O^4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5,93
Cl^5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	19,72
Pt	18,09	18,15	18,16	18,23	18,05	18,22	18,16	18,21	18,25	18,18	18,16	18,26

Strychninammonium-Goldchlorid, *str*ÂmCl + AuCl³, schlägt sich mit hellgelber Farbe nieder, wenn man die Lösung der beiden dasselbe constituirenden Salze vermischt. Nach dem Waschen mit kaltem Wasser wird es am besten gereinigt, wenn man es mit Alkohol krystallisirt, wobei es in hell orangegelben Krystallen anschiesst. Durch siedendes Wasser wird es mit Abscheidung von Gold zersetzt. Bei der Analyse wurden darin gefunden:

		Gefunden		Berechnet
C^{42}	37,33	—	—	37,33
H^{22}	3,55	—	—	3,55
Au	29,15	29,09	29,21	29,15

Strychninammonium-Palladiumchlorür, *str*ÂmCl + PdCl, schlägt sich flockig und braun nieder, löst sich in Wasser und in Alkohol, und schiesst beim Erkalten einer siedenden Lösung in dunkelbraunen Nadeln an. Bei der Analyse zeigte es einen Gehalt an 11,50 und 11,47 Procent Palladium, während der berechnete Palladium-Gehalt = 11,59 ist.

Strychninbasisches Quecksilberchlorid, *str*Ak + 2HgCl, schlägt sich weiss und krystallinisch nieder, wenn man eine Lösung von Strychnin in Alkohol zu einem Ueberschuss von Quecksilberchlorid setzt. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol und in Aether. Es ist auf den Gehalt an C, H, Hg und Cl analysirt worden.

Löst man dieses letztere Salz in Schwefelsäure auf, so erhält man einen unvollkommen krystallisirten Körper, welcher, wie aus der Bestimmung des Gehalts an Schwefelsäure darin folgt, ein Doppelsalz von schwefelsaurem Strychninammoniumoxyd und Quecksilberchlorid ist, und welcher der Formel *str*ÂmS̈ + 2HgCl entspricht.

Löst man dagegen das Strychninbasische Quecksilberchlorid in Chlorwasserstoffsäure auf, so erhält man das Doppelsalz:

Strychninchlorammonium-Quecksilberchlorid, *str*AmCl + 2HgCl, worin der Gehalt an C, H, Hg und Cl bestimmt wurde.

Strychninbasisches Quecksilbercyanid, *str*Ak + 2HgCy, wird auf ähnliche Weise erhalten, wie die entsprechende Chlorverbindung, aber es ist leichter löslich, als die letztere, in Wasser und in Alkohol. Es krystallisirt in kleinen Prismen und wurde auf den Gehalt an C, H und Hg analysirt.

Durch Vermischung von *Strychnin-Chlorammonium* mit *Quecksilbercyanid* bildet sich ein Doppelsalz, welches in Folge des Gehalts an C und Hg der Formel *str*AmCl + HgCy entsprechend zusammengesetzt ist.

Mit Platinchlorür, Quecksilberjodid und salpetersaurem Quecksilberoxydul bildet das Strychnin schwerlösliche Verbindungen, welche aber nicht genauer untersucht worden sind.

Werden angemessene Quantitäten von schwefelsaurem Strychnin und überchlorsaurem Baryt in siedendem Wasser aufgelöst und vermischt, und der gebildete schwefelsaure Baryt abfiltrirt, so erhält man nach Bödecker [1]) beim Erkalten der Flüssigkeit kleine glänzende, rhombische Prismen, welche

Ueberchlorsaures Strychnin-Ammoniumoxyd mit Wasser sind = *str*Am$\dddot{\text{Cl}}$ + 2$\dot{\text{H}}$. Dieses Salz verliert sein Wasser bei + 170°, und in stärkerer Hitze explodirt es.

Ueberjodsaures Strychninammoniumoxyd wird er-

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXXI, 59.

halten, wenn man die Lösung von Strychnin in verdünnter warmer Ueberjodsäure auflöst, und die Lösung krystallisiren lässt, wobei es in farblosen, glänzenden, rechtwinkligen Prismen anschiesst, welche in warmem Wasser und Alkohol ziemlich auflöslich sind.

Das Salz explodirt beim Erhitzen, und die Lösung zersetzt sich in der Luft, wobei sie sich braun färbt.

Brucin.

Ueberchlorsaures Brucin bildet nach Bödecker blass gelbe, glänzende Prismen, welche in kaltem Wasser und Alkohol wenig auflöslich sind, aber etwas mehr lösen sie sich im Sieden darin auf. Bei + 170° verliert es 5,4 Procent Wasser und in stärkerer Hitze explodirt es.

Ueberjodsaures Brucin ist dem entsprechenden Strychninsalz ähnlich.

Oxydation des Brucins

Baumert[1]) hat einige von ihm angestellte Reactions-Verhältnisse von dem Product mitgetheilt, welches bei der Destillation von 1 Theil krystallisirtem Brucin mit 10 Th. Wasser, 4½ Th. Schwefelsäure und Braunstein gebildet wird und überdestillirt. In die Vorlage, welche stark abgekühlt werden muss, geht ein ölartiger Körper über, welcher durch Rectification über Kreide von Ameisensäure befreit wird. Aber es glückte nicht, denselben von Wasser zu befreien, weder durch Rectification über wasserfreiem Kupferoxyd, noch salpetersaurem Kalk oder kaustischem Kalk. Bei der Behandlung mit dem letzteren schien dieser Körper ausserdem eine Veränderung zu erleiden. Chlorcalcium scheidet ihn nicht aus seiner Lösung in Wasser ab. Am besten wird es durch Rectificationen über Kreide gereinigt, worauf man das

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 21.

Destillat mit kohlensaurem Kali schüttelt, wodurch es sich in zwei Schichten theilt. Von diesen ist die untere eine Lösung von kohlensaurem Kali in Wasser, während die obere das eigentliche Product enthält. Man nimmt diese obere Schicht mit einer Pipette ab, reinigt sie von aufgelöstem kohlensaurem Kali durch Behandlung mit gebranntem Alaun, rectificirt sie, und destillirt sie über Chlorcalcium. Sie ist dann eine wasserklare Flüssigkeit, riecht aromatisch und verbrennt mit blauer Flamme. Nach 1 und 2 Rectificationen über Chlorcalcium ist sie sowohl von Baumert als auch von Merck analysirt worden, und haben diese dabei folgende Resultate erhalten:

	Nach einmaliger Rectification		Nach zweimaliger Rectification		
	Baumert	Merck	Baumert	Merck	Berechnet
C^2	31,00—31,21	34,5	33,94—33,75	37,8	37,5
H^4	12,47 12,34	12,2	12,28—12,45	12,4	12,5
O^2	56,45 56,45	53,3	53,78—53,80	49,8	50,0

Baumert glaubt, dass dieses Product eine Alkoholart sey, und Merck schlägt selbst die Formel $C^2H^4O^2$ dafür vor. Kocht man es mit Silberoxyd unter Zusatz von Barytwasser, so scheidet sich metallisches Silber ab, während ein lösliches Barytsalz gebildet wird, woraus, wenn die Lösung verdunstet worden ist, durch Schwefelsäure eine flüchtige und übelriechende Säure frei gemacht werden kann.

Dieser Körper kann auch noch dadurch dargestellt werden, dass man Brucin mit Quecksilberoxyd, Bleisuperoxyd oder mit einem Gemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure behandelt.

Chinin. Wertheim[1]) hat gewisse krystallisirte Chinindop-

1) Wiener Acad. Berichte 1849, Heft 9 — 10, S. 263.

pelsalze analysirt, nämlich $quAmCy + PtCy$, $quAmCl + PtCy^2$, $2quAm\ddot{C}y + HgCy$ und $3quAm\ddot{C}y + 4HgCl$, und er giebt an, dadurch zu dem Resultat gekommen zu seyn, dass die Formel für das Chinin $= C^{20}H^{12}NO^2$ sey; inzwischen hat er die bei den Analysen erhaltenen Zahlenwerthe noch nicht mit angegeben. Indem er ferner bemerkt, dass wenn man Leucolin (Chinolin $= C^{18}H^8N$) von der Formel des Chinins abziehe, $C^2H^4O^2$ übrig bleibe, welches Methyloxydhydrat ist, und dass das Chinin beim Schmelzen mit Kalihydrat unter + 170 bis 180° die Bildung von Leucolin und ameisensaurem Kali veranlasse, so erkennt er darin eine Bestätigung für die von ihm vorgeschlagene Formel für das Chinin, und ausserdem für die Ansicht, dass das Chinin ein mit Methyloxydhydrat (oder einem damit isomerischen Körper) gepaartes Leukolin sey, für welche Vermuthung er darin eine Bestätigung zu sehen glaubt, dass das Chinin, wenn man es bei + 140° mit wasserfreier Phosphorsäure behandelt, ein Gas in reichlicher Menge entwickelt, welches sich nur wenig in Wasser löst, und welches mit gelber Flamme verbrennt.

Ueberchlorsaures Chinin.

Bödecker[1]) hat überchlorsaures Chinin auf die Weise dargestellt, dass er schwefelsaures Chinin mit überchlorsaurem Baryt zersetzte. Beim Verdunsten der von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit schieden sich ölförmige Tropfen ab, die sich durch Erwärmen wieder auflösten und dann beim Erkalten in Krystallen anschossen. Diese Krystalle gehören nach Dauber's[2]) angestellten vollständigen Messungen dem monoklinometrischen System an, und

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXXI, 59.
2) Das. S. 65.

sie sind rhombische Octaeder. Dieses Salz zeigt einen schwachen Dichroismus in Blau und Gelb, und die Lösung des Salzes besitzt diesen Dichroismus in höherem Grade. Wiewohl das Salz erst bei + 45° schmilzt, so bietet es doch das sonderbare Verhalten dar, dass es unter einer Glocke über Schwefelsäure zu einem Liquidum schmilzt. Die damit ausgeführte Analyse ergab Resultate, die mit der Formel $qu\dot{A}m\overset{\cdots}{Cl} + 7\dot{H}$ übereinstimmen. Vollständig geht dieses Krystallwasser erst bei + 150° bis 160° daraus weg, wiewohl es bei + 110° schon 5 Atome davon verliert. Das überchlorsaure Chinin wird zuweilen in rhombischen Tafeln erhalten, und es zeigt dann ebenfalls den Dichroismus, aber es enthält in dieser Form nur 2 Atome Krystallwasser, und es schmilzt erst bei + 210°.

Ueberjodsaures Chinin zersetzt sich unter Abscheidung von Jod.

Chinoidin. βChinin. v. Heijningen [1]) hat Versuche mit einem Chinoidin angestellt, wie es in dem holländischen Handel vorkommt. Durch seine Versuche ist er zu dem Resultat gekommen, dass das Chinoidin ein Gemisch von wenigstens vier Körpern ist, nämlich: 1) gewöhnlichem Chinin, welches er auch *αChinin* nennt, 2) *Cinchonin,* 3) einer eigenthümlichen Base, welche er *βChinin* nennt, und 4) einem harzartigen Körper, der in der Luft leicht braun wird. v. Heijningen hat drei verschiedene Methoden angewandt, um diese Körper von einander zu scheiden, aber als vortheilhafteste empfiehlt er die folgende: Das Chinoidin wird mit Aether behandelt, wobei ein schwarzbrauner Rückstand bleibt. Die Aetherlösung wird mit

---

1) Pharmac. Centralblatt, 1849. S. 465.

Thierkohle entfärbt. Um den Aether zu sparen, destillirt man ihn ab, löst den Rückstand in Schwefelsäure und behandelt diese Lösung mit Thierkohle zur Entfärbung. Die filtrirte farblose Lösung wird mit Ammoniak ausgefällt, der ausgewaschene Niederschlag wieder in Aether aufgelöst, die Lösung mit $\frac{1}{10}$ ihres Volums 90procentigem Alkohol vermischt und nun der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei dann eine bedeutende Menge von dem βChinin daraus anschiesst, welches darauf durch Umkrystallisation mit warmem Wasser gereinigt wird.

Die von dem βChinin abgegossene Alkoholflüssigkeit wird noch etwas verdunstet, dann mit Schwefelsäure versetzt, der Alkohol völlig daraus weggedunstet und erkalten gelassen, wobei schwefelsaures βChinin in Krystallen anschiesst. Durch weitere Behandlung der Mutterlauge von diesen Krystallen kann man wohl noch etwas mehr erhalten, aber die sich dann noch bildenden Krystalle sind mit schwefelsaurem αChinin und ausserdem mit einem dunkelbraunen Körper verunreinigt. Das schwefelsaure βChinin wird von anhängendem αChininsalz dadurch gereinigt, dass man die Lösung desselben in Wasser mit Ammoniak ausfällt, und den getrockneten Niederschlag in 90 procentigem Alkohol auflöst, worauf dann beim langsamen Verdunsten das βChinin in Krystallen anschiest, während das αChinin in der Alkohollösung zurückbleibt.

Der in Aether unlösliche Rückstand von dem damit behandelten Chinoidin wird mit Thierkohle entfärbt, nach dem Filtriren mit Ammoniak ausgefällt, der Niederschlag getrocknet, in warmem Alkohol aufgelöst und die Lösung der freiwilligen Krystallisation überlassen. In diesem Theil des Chinoidins ist das

Cinchonin enthalten, welches dann allmälig anschiesst, während der braun gefärbte Körper in der Lösung zurückbleibt.

Reines βChinin verändert sich eben so schwierig als αChinin oder Cinchonin, ist es aber, wie in dem sogenannten Chinoidin, mit fremdem Stoffen verunreinigt, so verändert es sich leicht, besonders wenn man die Lösungen desselben erwärmt. Das βChinin krystallisirt in farblosen, grossen, klinorhombischen Prismen, welche in der Luft weiss und undurchsichtig werden. Bei + 160° schmilzt es zu einem farblosen Liquidum, welches beim Erkalten zu einer farblosen Harzmasse erstarrt. Bei + 8° erfordert es 1500 Theile Wasser, 45 Theile absoluten Alkohol und 90 Theile Aether zur Auflösung, in der Siedhitze dagegen bedarf es dazu 750 Theile Wasser und 3,7 Theile Alkohol. Die Lösung in Wasser reagirt schwach alkalisch, und Gerbsäure bewirkt darin einen Niederschlag, aber salpetersaures Silberoxyd fällt nicht. Die bei + 130° getrocknete Base wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{20}	74,08	74,076
H^{12}	7,44	7,405
N	8,55	8,642
O^2	9,93	9,877,

was der Formel $C^{20}H^{12}NO^2 = \beta quAk$ entspricht, und v. Heijningen erklärt sie für dieselbe, wie die für αChinin, indem er also für das letztere die ältere Formel, aber nicht die von Laurent[1]), Wetherill und Anderson[2]) annimmt. Aber da die krystallisirte

1) Jahresbericht XXVIII, 284.
2) Das. XXIX, 264.

Base 10,8 Procent Wasser verliert, wenn man sie bei + 130° trocknet, so scheint ihre Formel = β*qu*Ak + 2Ḣ zu seyn.

Gleichwie αChinin bildet auch das βChinin sowohl neutrale als auch basische Salze, welche sämmtlich bitter schmecken. Die Salze des βChinins mit Oxalsäure, Weinsäure und Essigsäure sind leichter löslich, als die Salze des αChinins mit denselben Säuren, während dagegen die Salze mit Salzsäure und Salpetersäure umgekehrt schwerer löslich sind.

Neutrales βChinin-Chlorammonium wird erhalten, wenn man Salzsäuregas bei + 130° über βChinin leitet, welches letztere dann von dem ersteren 22,518 Procent aufnimmt. Dieses Salz kann aus seiner Lösung in Wasser krystallisiren.

βChininammonium - Platinchlorid ist orangefarbig und im lufttrocknem Zustande nach der Formel β*qu*AmCl + PtCl^2 + 2Ḣ zusammengesetzt. Bei + 100° verliert dieses Salz sein Krystallwasser.

Basisches βChinin-Chlorammonium bildet sich, wenn man βChinin in Chlorwasserstoffsäure bis zur völligen Sättigung auflöst. Es schiesst dann aus der Lösung in weissen durchsichtigen Krystallen an, welche sich in Alkohol und in Wasser auflösen, und welche nach der Formel β*qu*AmCl + β*qu*Ak + 2Ḣ zusammengesetzt sind. Die beiden Atome Krystallwasser gehen bei + 120° daraus weg. Das Salz enthält also 1 Atom Wasser weniger, als das entsprechende αChininsalz.

Neutrales schwefelsaures βChinin-Ammoniumoxyd ist sehr leicht löslich in kaltem Wasser und wird krystallisirt erhalten, wenn man die Lösung des basischen schwefelsauren Salzes in Wasser mit einigen

Tropfen Schwefelsäure versetzt und die Flüssigkeit verdunstet.

Basisches schwefelsaures βChinin-Ammoniumoxyd löst sich bei + 10° in 32 Theilen absolutem Alkohol und in 350 Theilen Wasser, während das entsprechende αChininsalz 75 Theile von + 10° warmem Wasser bedarf, um aufgelöst zu werden. v. Heijningen bestimmte in diesem Salz den Gehalt an Schwefelsäure und den Wasserverlust, welchen es bei + 130° erfährt, und fand es dabei zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Aequival.	Berechnet
βChinin	—	2	77,5
Schwefelsäure	9,58	1	9,6
Wasser	12,84	6	12,9

wonach er die Zusammensetzung des lufttrocknen Salzes mit der Formel $2qu\text{Ak} + \dddot{\text{S}} + 6\dot{\text{H}}$ ausdrückt. Da alles das in der Formel angegebene Wasser bei + 130° weggeht, so würde das also getrocknete Salz ein metamorphosirtes Salz seyn, welches ausser der Schwefelsäure kein βChinin mehr enthielte, oder man würde hier auf ein abweichendes Verhalten gestossen seyn, was sonst nicht stattfindet, wenn sich Ammoniak mit Säuren vereinigt und dabei Wasser bindet. Man könnte sich allerdings wohl vorstellen, dass hier eine amidartige Verbindung entstanden sey, zusammengesetzt nach der Formel $\beta qu\text{Ad} + \beta qu\dot{\text{A}}\text{m}\dddot{\text{S}}$, aber der Sicherheit wegen verdient dieser Umstand genauer erforscht zu werden, als es bis jetzt geschehen ist, wenigstens zufolge der nach der holländischen Original-Abhandlung gemachten und in anderen Zeitschriften mitgetheilten Auszüge. Inzwischen glaube ich, dass dieses Salz nichts anderes ist, als $\beta qu\dot{\text{A}}\text{m}\dddot{\text{S}} + \beta qu\text{Ak} + 6\dot{\text{H}}$, nach welcher Formel ich

auch die gefundenen Werthe für $\dddot{S}$ und für das Krystallwasser berechnet habe, welches daraus beim Trocknen entfernt werden kann, entsprechend den Zahlen 9,367 für $\dddot{S}$ und 12,645 für die 6$\dot{H}$, in Betreff welcher man sieht, dass sie sehr gut mit den durch directe Bestimmungen gefundenen übereinstimmen.

Neutrales oxalsaures βChinin-Ammoniumoxyd wird erhalten, wenn man eine Lösung von Oxalsäure mit βChinin sättigt, worauf es beim Erkalten der warmen Lösung in perlmutterglänzenden Krystallen anschiesst. v. Heijningen giebt dafür zwar die Formel β*qu*Ak + $\ddot{C}$ + $\dot{H}$ an, aber mit dem Bemerken, dass dieses Wasseratom beim Erhitzen des Salzes bis zu + 120° daraus weggehe, was zwar auch ziemlich gut mit den Bestimmungen des Gehalts an Oxalsäure und des Trocknungsverlusts, welche von ihm gemacht worden sind, übereinstimmt; aber man kann wohl die Frage aufwerfen: ob er nicht ein mit ein wenig überschüssiger Oxalsäure verunreinigtes Salz gehabt habe, und ob nicht die richtige Formel dieses Salzes = β*qu*$\dot{A}$m$\ddot{C}$ + $\dot{H}$ sey.

Salpetersaures βChinin-Ammoniumoxyd schiesst aus einer sauren Lösung in grossen glänzenden Krystallen an.

Weinsaures βChinin-Ammoniumoxyd ist ebenfalls krystallisirbar.

Essigsaures βChinin-Ammoniumoxyd krystallisirt aus einer syrupdicken Lösung.

In einer späteren Abhandlung giebt v. Heijningen [1]) an, dass gewöhnliches Chinin, wenn man es im Alkohol löse und die Lösung freiwillig verdunsten

1) Pharmac. Centralbl. 1850, 90.

lasse, in Gestalt einer harzähnlichen Masse zurückbleibe, worin nur einige isolirte Krystallnadeln bemerkt werden könnten. Dasselbe ist der Fall, wenn man Aether anstatt Alkohol anwendet, aber dann bilden sich keine Krystallnadeln. Aeltere Chemiker haben schon früher gezeigt, dass Chinin mit 3 Atomen Wasser krystallisirt erhalten werden kann, wenn man eine verdünnte Lösung von schwefelsaurem αChinin mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt und dann ruhig stehen lässt. Inzwischen sind die sich dann bildenden nadelförmigen Krystalle schwierig zu isoliren, so wie sie auch beim Trocknen zu einem amorphen Pulver zerfallen, und auch amorphes Chinin liefern, wenn man sie in Alkohol löst und die Lösung verdunstet.

Breitet man dagegen frisch gefälltes und vollkommen ausgewaschenes Chinin sehr dünn aus, und lässt man es dann in feuchtem Zustande an der Luft liegen, so verwandelt es sich allmälig in Krystalle welche dann mit Alkohol umkrystallisirt werden können, und welche 5,065 Procent Wasser in einer Temperatur von + 130° verlieren. Diese Krystalle sind ein neues und drittes Hydrat von Chinin mit 1 Atom Wasser, welches nach der Rechnung 5,2 Procent beträgt. Dieses Hydrat bildet eigenthümliche Salze, und v. **Heijningen** nennt es *γ*Chinin, mit dem Bemerken, dass wir nun also 3 Chininhydrate kennen gelernt hätten: *α* —, *β* — und *γ*Chinin, mit 3, 2 und 1 Atom Wasser, welche bei + 130° weggehen, und welche Hydrate drei Reihen verschiedener Salze liefern.

Das basische schwefelsaure γChinin-Ammoniumoxyd, *γqu*$\dot{A}m\dddot{S}$ + *γqu*Ak + $\dot{H}$, enthält nur 1 Atom Wasser, wodurch es sich von den entsprechenden

Salzen des α — und βChinins unterscheidet, welche 7 und 6 Atome Wasser enthalten, die für die von αChinin 14, für die von βChinin 12,9 und für die von γChinin 4,7 Procent ausmachen.

Winckler[1]) hat viele von diesen Angaben v. Heijningens in Abrede gestellt, aber aus seiner Abhandlung lässt sich kein Auszug machen. In einer späteren Abhandlung beharrt Winckler[2]) bei seinen früheren Angaben über Chinoidin mit der Erklärung, dass er in keiner Weise die Richtigkeit von v. Heijningen's Beobachtungen bestreiten wolle, dass aber derselbe ein anderes Nebenproduct angewandt haben müsse, als welches bei der Bearbeitung von China regia erhalten werde, weil er bei einer Wiederholung seiner Versuche seine früheren Angaben über Chinoidin in allen Beziehungen bestätigt gefunden habe.

Cinchonin, überchlorsaures.

Bödecker[3]) hat durch wechselseitige Zersetzung von schwefelsaurem Cinchonin und überchlorsaurem Baryt überchlorsaures Cinchonin dargestellt, welches beim Verdunsten der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit in grossen, luftbeständigen, rhomboidalen Prismen anschoss, deren Krystallform nach Dauber's damit angestellten und mitgetheilten genauen Messungen dem diklinometrischen Krystallsystem Naumanns angehören. Dieses Salz hat einen starken Glanz und zeichnet sich durch einen Dichroismus in Blau und Gelb aus, den man an der Lösung desselben in Wasser beobachtet. Es löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, schmilzt bei + 160°

1) Buchn. Repert. IV, 94.
2) Jahrb. für pract. Pharm. XVIII, 367.
3) Ann. der Chem. und Pharm. LXXI, 59.
4) Das. S. 65.

gases fort, bis eine Probe von der Flüssigkeit mit kaustischem Kali keinen Niederschlag von mikroscopischen Caffein-Krystallen mehr giebt, so erhält man ein Liquidum, welches ausser freiem Chlor und Chlorwasserstoffsäure eine neue Base, eine neue sehr schwache Säure und ein flüchtiges Product enthält. Das letztere flüchtige Product, welches Rochleder als ein Product der Einwirkung des Chlors auf das im Caffein als gepaart vorhandene Cyan im Abscheidungsmomente betrachtet, geht beim Verdunsten der erhaltenen Flüssigkeit weg; es reizt dabei die Augen zu Thränen und bewirkt Kopfschmerzen, aber Rochleder hat vergebens gesucht, dasselbe rein und im isolirten Zustande darzustellen. Setzt man das Verdunsten fort, so schiessen Krystalle daraus an, welche nach dem Abwaschen mit kaltem Wasser und absolutem Alkohol, worin sie fast unlöslich sind, durch Umkrystallisiren mit siedendem Wasser gereinigt werden. Diese Krystalle sind die von Rochleder sogenannte *Amalinsäure*. Diese Säure ist farblos, durchsichtig, und verliert bei + 100° und im luftleeren Raume über Schwefelsäure nichts im Gewicht. Sie röthet schwach Lackmuspapier, giebt mit Baryt, Kali und Natron veilchenblaue Verbindungen, und färbt sich durch Ammoniak anfangs schwach roth, aber darauf geht diese Farbe allmälig in Dunkelviolett über, und die dann entstandene Verbindung löst sich in Wasser mit der Farbe des Murexids auf, aber die Lösung krystallisirt nicht, wie dieses mit einer Lösung von Murexid der Fall ist, und mit Eisenoxydsalzen und Ammoniak bildet diese dem Murexid ähnliche Verbindung eine indigoblaue Lösung. Die Amalinsäure schmilzt beim Erhitzen, sie färbt sich dann gelb, braun, und verflüchtigt sich grösstentheils unter

Amalinsäure.

Entwickelung von Ammoniak, und unter Bildung von einem ölartigen, nicht krystallinischem Körper. Sie färbt die Haut roth, gleichwie Alloxan, reducirt leicht Silberoxydsalze, verwandelt sich durch die Behandlung mit warmer Salpetersäure in einen neuen krystallinischen Körper, enthält kein Chlor, und wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden				Berechnet
C^{12}	41,83	42,04	42,04	—	42,10
H^7	4,35	4,17	4,27	4,18	4,09
N^2	—	16,63	16,30	—	16,37
O^8	—	37,16	37,30	—	37,44,

was der Formel $C^{12}H^7N^2O^8$ entspricht. Aber diese Formel ist nicht in bekannter Art durch Bestimmung der Sättigungscapacität dieser Säure controlirt worden, so dass wir noch nicht wissen, ob basisches Wasser darin enthalten ist oder nicht, sondern sie beruht ganz und gar auf der hypothetischen von Rochleder angenommene Zersetzungsweise, welche seiner Ansicht nach bei der Einwirkung des Chlors auf Caffein stattgefunden hatte, und welche gleich nachher angeführt werden soll.

Elammoniak. Methylamin. Formylin.

Verdunstet man die Flüssigkeit, woraus die Amalinsäure auskrystallisirt ist, weiter, um dadurch den grössten Theil der freien Chlorwasserstoffsäure auszutreiben, so schiesst darauf eine Menge von Krystallen an, während die Mutterlauge dickflüssig und fast zähe übrig bleibt. Presst man von diesen Krystallen die Mutterlauge aus, so kann man sie nachher mit siedendem Wasser oder Alkohol umkrystallisiren und dadurch rein erhalten. Man bekommt eine grossblättrige, farblose Krystallmasse, die sich etwas fettig anfühlen lässt, und welche das salzsaure Salz einer neuen Base ist, was mit Platinchlorid ein Doppelsalz

bildet, welches eine gelbe Farbe hat, und welches zuweilen auch in glänzenden, körnigen Krystallen erhalten wird. Die Analysen dieses Doppelsalzes, wie es nach verschiedenen Methoden und unter ungleichen Umständen bereitet worden war, haben die folgende Zusammensetzung dafür herausgestellt:

	Gefunden					
C	4,87	5,86	—	5,02	—	—
H	2,49	2,49	2,42	2,62	—	—
N	—	—	—	—	—	—
Cl	—	—	—	—	—	—
Pt	41,42	41,43	41,43	41,61	41,42	41,06

	Aequivalente	Berechnet	Aequivalente	Berechnet
C	2	5,07	2	5,09
H	6	2,53	5	2,12
N	1	5,91	1	5,94
Cl	3	44,91	3	45,08
Pt	1	41,58	1	41,77

Rochleder nahm Anfangs für dieses Salz die Formel $C^2H^5NCl + PtCl$, und für die freie Base darin die Formel C^2H^4N an; diese Base nannte er Formylin, und er erklärte ihre Bildung aus Caffein auf folgende Weise:

$$C^{16}H^{10}N^4O^4 + 3O + \dot{H} = C^2N + C^2H^4N + C^{12}H^7N^2O^8.$$

Caffein — Cyan — Formylin

Als er aber dann Kenntniss von Wurtz's Untersuchungen bekommen hatte, worüber ich weiter unten berichten werde, und dadurch mit der Existenz einer anderen Base: *Methylamin* = Elammoniak bekannt geworden war, so verglich er seine Formylin mit Wurtz's Methylamin, und fand es damit identisch, so dass also nun die richtige Formel der auf Kosten von Caffein gebildeten Base = $C^2H^5N = C^2H^2 +$

werden muss. Dieses verändert jedoch wenig in der Bildungsweise derselben, indem sich diese nun auf folgende Weise erklärt:



$$C^{16}H^{10}N^{4}O^{4} + 2O + 2\dot{H} = C^{2}N + C^{2}H^{4}N + C^{12}H^{7}N^{2}O^{8},$$

und dadurch der oben angeführten Formel für die Amalinsäure eine nicht unwesentliche Stütze wird, ausserdem jedoch auch noch abhängig von dem Umstande, wie das Cyan als Paarungs-Element in das Caffein eintritt. Rochleder hat jedoch gefunden, dass wenn man Caffein mit concentrirter Kalilauge oder mit Natron-Kalk erwärmt, Cyankalium oder Cyannatrium erhalten wird, dass aber dieses nicht der Fall ist, wenn man Chinin, Cinchonin, Morphin oder Piperin in ähnlicher Art behandelt. Das Cyan würde dann bei der Behandlung des Caffeins die Bildung des flüchtigen und die Augen reizenden Körpers veranlassen, das Methylamin ein salpetersaures Salz bilden, und der Körper $C^{12}H^{5}N^{2}O^{4}$ durch Aufnahme der übrigen Elemente in Amalinsäure verwandelt werden.

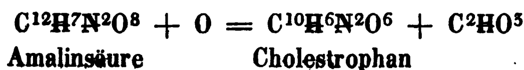
Cholestrophan = Nitrothein.

Dadurch das Rochleder das Einleiten des Chlorgases fortsetzte, wurde die Amalinsäure in einen anderen Körper verwandelt, welcher in Betreff seiner Eigenschaften und Zusammensetzung mit dem von Stenhouse[1]) entdeckten Nitrothein identisch ist, welches derselbe so nannte, weil er es durch die Behandlung von Caffein (Thein) mit Salpetersäure bekam. Stenhouse stellte für diesen Körper keine Formel auf, aber Rochleder nimmt $C^{10}H^{6}N^{2}O^{6}$ dafür an, indem er und Stenhouse bei der Analyse darin fanden:

1) Jahresbericht XXIV, 412.

	Gefunden			Berechnet
	Rochleder	Stenhouse		
C^{10}	42,00	41,87	42,15	42,25
H^6	4,25	4,24	4,28	4,22
N^2	20,00	19,39	19,56	19,71
O^6	33,75	34,50	34,01	33,82.

Aber Rochleder ist der Ansicht, dass er keine Nitroverbindung sey, und er schlägt vor, den Namen in *Cholestrophan* umzuändern, weil er eine besondere Aehnlichkeit mit Cholesterin haben soll. Rochleder erklärt die Bildung desselben auf folgende Weise:



$$C^{12}H^7N^2O^8 + O = C^{10}H^6N^2O^6 + C^2HO^5$$

Amalinsäure — Cholestrophan

Bei einer siedenden Behandlung des Cholestrophans mit Kali entwickelt sich reichlich Ammoniak, und das Kali ist darauf mit einer Säure verbunden, welche, nachdem die Flüssigkeit neutralisirt worden ist, mit salpetersaurem Silberoxyd ausgefällt werden kann. Der Niederschlag ist weiss, aber die Säure darin ist noch nicht genauer untersucht worden.

Nikotin. Raewsky [1]) hat gefunden, dass wenn man eine lauwarme Lösung von Platinchlorür in Chlorwasserstoffsäure allmälig und unter Umrühren mit Nikotin vermischt und die dadurch stattfindende Erhitzung der Flüssigkeit durch Abkühlen ableitet, sich bald ein orangefarbiger krystallinischer Niederschlag bildet, welcher nach dem Waschen mit kaltem Wasser, worin er unlöslich ist, zusammengesetzt gefunden wurde aus:

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXV, 332.

	Gefunden					Berechnet
	1	2	3	4	5	
Pt	34,1	34,2	34,0	34,3	34,0	34,3
Cl^5	35,9	36,0	36,0	37,0	36,2	36,0
C^{10}	20,4	20,6	20,5	20,7	20,4	20,8
H^9	3,2	3,2	3,3	3,1	3,2	3,1
N	6,4	6,0	6,2	4,9	6,2	4,9

$= C^{10}H^4NH^4Cl + HCl + PtCl = nicAmCl + HCl + PtCl$, was so viel bedeutet, als dass er saures Nikotinammonium-Platinchlorür ist, wobei Barral's und Schloessing's Formel für das Nikotin $= C^{10}H^7N$ zu Grunde gelegt worden ist. Aber die Analysen sowohl von diesem als auch von dem nächstfolgenden Salze weisen zugleich aus, dass das von diesen Chemikern aufgestellte doppelt so hohe Atomgewicht [1]) für das Nikotin nicht als zuverlässig angesehen werden kann. Dieses orangefarbige Salz löst sich in siedendem Wasser, so wie auch in Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln unverändert wieder aus. Die Analyse 4 ist mit dem orangefarbigen Salze, welches aus einer Lösung in Chlorwasserstoffsäure in rhombischen Prismen angeschossen war, und die Analyse 5 mit dem Salze, welches aus Salpetersäure in gelben Prismen krystallisirt war, ausgeführt worden. Das Salz löst sich auch in Nikotin auf, aber diese Lösung giebt beim Verdunsten nur eine dicke, klebrige und zerfliessliche Masse, welche auch nach dem Auflösen in Chlorwasserstoffsäure nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann, und dasselbe ist auch der Fall, wenn man die verdunstete Nikotinlösung in Alkohol oder in Salpetersäure auflöst. Durch Behandeln mit kalter

1) Jahresb. XXXVII, 259.

Schwefelsäure wird es weiss, mit Kali entwickelt es Nikotin, aber von Alkohol und Aether wird es nicht verändert. Beim Behandeln mit siedendem Wasser lässt das Salz einen amorphen Rückstand zurück, der aber doch dieselbe Zusammensetzung hat, wie das krystallisirte Salz, so dass er also nur eine isomerische Modification davon ist.

Verdunstet man die Mutterlauge, aus welcher das eben angeführte orangefarbige Salz angeschossen ist, oder kocht man das orangefarbige Salz eine Zeitlang mit Wasser, so erhält man beim Erkalten ein rothes prismatisches Salz, welches folgendermaassen zusammengesetzt gefunden wurde:

	Gefunden				Berechnet
	1	2	3	4	
Pt	39,3	39,5	39,1	39,3	39,7
Cl^2	27,8	27,9	27,5	28,0	28,4
C^{10}	24,0	24,0	24,1	—	24,1
H^8	3,2	3;3	3,2	—	3,1
N	5,7	5,3	6,1	—	5,6

$= C^{10}H^4NH^4Cl + PtCl = nicAmCl + PtCl$, d. h. es ist *neutrales Nikotinammonium-Platinchlorür*. Dieses Salz löst sich wenig in kaltem aber ziemlich in warmem Wasser, und setzt sich daraus beim Erkalten in gelben Schuppen ab. Es ist unlöslich in Alkohol und Aether, aber löslich in kalter Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, und wird zersetzt, wenn man die Lösung in der letzteren Säure erwärmt. Durch Schwefelsäure wird es braun. Versucht man dasselbe durch Kochen des orangefarbigen Salzes mit Wasser darzustellen, und wendet man dazu zu wenig Wasser an, so wird das Wasser an der Oberfläche geléeartig und das Salz weniger leicht löslich in siedendem Wasser. Aber das dann gebildete Salz, mit

welchem die Analysen 3 und 4 ausgeführt worden sind, ist nur eine isomerische Modification von dem rothen prismatischen Salze.

Nitroharmalidin.

Bei seinen fortgesetzten Untersuchungen über gewisse Bestandtheile in dem Samen von Peganum Harmala hat Fritzsche[1]) gefunden, dass sich das Nitroharmalidin mit salpetersaurem Silberoxyd vereinigen kann, und dass sich diese Verbindung bildet, wenn man eine warme Lösung von Nitroharmalidin in Alkohol mit dem Silbersalz vermischt, wobei sie sich in Gestalt von hellgelben Nadeln abscheidet. Inzwischen schlägt sich dabei noch eine andere Verbindung in dunkel orangegelben, krystallinischen Körnern nieder, und da diese beiden Verbindungen nicht völlig von einander getrennt und für sich im isolirten Zustande erhalten werden konnten, so ist auch keine derselben genauer studirt worden.

Nitroharmalidin-Silberoxyd.

Gleichwie Ammoniak mit Silberoxyd eine Verbindung eingehen kann, so ist dieses auch mit dem Nitroharmalidin der Fall, und diese Verbindung, welche nach der Formel *nihld*AkÅg zusammengesetzt ist, wird erhalten, wenn man eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in Ammoniak mit wenig salpetersaurem Nitroharmalidin versetzt, den dadurch entstehenden Niederschlag abfiltrirt, und nun mehr von dem Nitroharmalidinsalz zusetzt, wodurch sich dann das Nitroharmalidin-Silberoxyd voluminös, geléeartig und mit rother Farbe niederschlägt. Aber nach einiger Zeit sinkt dasselbe mehr zusammen, so dass es sich leichter auswaschen lässt. Beim Trocknen schrumpft diese Verbindung stark zusammen, indem sie dunkel rothbraun wird. Sie ist unlöslich in Wasser, wenig

---

1) Journ. für pract. Chemie XLVIII, 175.

löslich in Alkohol. Durch Säuren und Ammoniak wird sie augenblicklich zersetzt; indem sich Nitroharmalidin abscheidet und das Silberoxyd aufgelöst wird.

Löst man Nitroharmalidin in der Wärme in Petroleum bis zur Sättigung auf, so schiessen aus dieser Lösung beim Erkalten runde Körner von unverändertem orangegelben Nitroharmalidin an und ausserdem hellgelbe Nadeln, welche eine Verbindung dieser Base mit Petroleum sind. Diese nadelförmigen Krystalle sind leichter löslich als die Körner, und sie können im Wasserbade getrocknet werden, ohne dass sie sich verändern. Kaltes Wasser verändert sie ebenfalls nicht, aber beim Behandeln mit Alkohol und mit Säuren werden sie zersetzt. Sie enthalten 5,575 bis 6,31 Procent Petroleum.

Hydrocyannitroharmalidin. Eben so, wie Harmalin, kann sich auch das Nitroharmalidin mit Cyanwasserstoffsäure zu einem Körper vereinigen, welcher die Stelle eines eigenthümlichen Alcaloids spielt, und welchen Fritzsche *Hydrocyannitroharmalidin* genannt hat. Er wird in völlig analoger Weise dargestellt, wie das Hydrocyanharmalin[1], krystallisirt in Nadeln und hat dieselbe Farbe, wie die Nitroharmalidinsalze. Im feuchten Zustande riecht er nach Cyanwasserstoffsäure, aber einmal getrocknet kann man ihn selbst gelinde erwärmen, ohne dass er sich zersetzt. Beim Kochen mit Wasser giebt er Cyanwasserstoffsäure ab, gleichwie dieses mit dem Hydrocyanharmalin der Fall ist. Er scheint eine Verbindung von 1 Aequivalent Cyanwasserstoff und 1 Atom Nitroharmalidin zu seyn, indem er darin 8,85 Procent Cyanwasserstoff fand, wäh-

1) Jahresb. XXVII, 347.

rend die Rechnung 9,246 Procent davon voraussetzt. Beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt er keine Cyanwasserstoffsäure, sondern er löst sich darin zu einer braungelben Flüssigkeit auf, woraus wohl durch einen vorsichtigen Zusatz von Wasser nadelförmige Krystalle abgeschieden werden, welche Nitroharmalidin, Cyanwasserstoff und Schwefelsäure enthalten, aber diese Krystalle werden durch Wasser leicht zersetzt, und zwar mit Entwickelung von Cyanwasserstoff, so dass sie nicht genauer untersucht werden konnten.

Erhitzt man das Nitroharmalidin bis zu + 120°, so verwandelt es sich in eine harzähnliche, braungelbe Masse, die beim Erkalten erstarrt. Dabei findet kein Gewichtsverlust statt. Die braungelbe Masse scheint unverändertes Nitroharmalidin und ausserdem denselben Körper zu enthalten, welcher gebildet wird, wenn man eine Nitroharmalin-Lösung partiell mit Ammoniak fällt und die Lösung längere Zeit ruhig stehen lässt.

Gerhardt[1]) nimmt Fritzsche's Formeln für Harmalin, Nitroharmalin und Harmin nicht an, sondern er schlägt $C^{28}H^{14}N^{2}O^{2}$ für Harmalin, $C^{28}H^{13}\bar{N}N^{2}O^{2}$ für Nitroharmalin und $C^{28}H^{12}N^{2}O^{2}$ für Harmin vor.

Blyth[2]) hat das Coniin untersucht. Das in chemischen Fabriken bereitete Coniin besitzt keinen constanten Siedepunkt, denn wenn man es nach der Behandlung mit Kalihydrat in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas der Destillation unterwirft, so erhält man verschiedene Destillationsproducte in ungleichen Coniin.

1) Revue scientif. XXXIV, 346.
2) Chem. Soc. Q. Journ. I, 345. — Ann. der Chem. u. Pharm. LXX, 73.

Temperaturen von + 97° bis + 219° und darüber. Wird das zwischen + 170 bis 175° übergegangene Destillat einer neuen Rectification unterworfen, nachdem man es vorher mit Kalium behandelt hat, so geht der grössere Theil schon zwischen + 168° und 170° über, und bei + 172° wird das reine Coniin zersetzt.

Frisch bereitetes Coniin ist ein farbloses, durchsichtiges Oel von 0,878 specifischem Gewicht. Es verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur und die Dämpfe davon, welche stark die Augen angreifen, haben einen widrigen Geruch, welcher stark der Haut anhaftet, wenn diese damit in Berührung kommt. Bei gewöhnlicher Temperatur nimmt es ein wenig Wasser auf, wodurch es sich beim Erwärmen trübt. Mit den Dämpfen von Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure und Essigsäure bringt es weisse Nebel hervor. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Aceton (Oenyl-Alkohol) und Oelen, aber wenig in Schwefelkohlenstoff. Im wasserfreien Zustande hat es keinen Einfluss auf Reactionspapiere, was aber der Fall ist, wenn man es mit Wasser vermischt. Das Coniin coagulirt leicht Albumin, löst Schwefel leicht und mit rother Farbe auf. Phosphor wird dagegen nicht davon aufgelöst. Es fällt aus den Salzen der Oxyde von Kupfer, Blei, Zink, Mangan, Eisen und Thonerde diese Oxyde aus. Aus salpetersaurem Silberoxyd fällt es das Oxyd, löst dieses aber wieder auf, wenn man mehr Coniin zusetzt. Chlorsilber wird leicht davon aufgelöst.

In Folge der gefundenen Zusammensetzung sowohl des reinen Coniins als auch des Platindoppelsalzes davon hat Blyth die ältere Formel von Or-

tigosa[1]) für das Coniin = $C^{16}H^{16}N$ verworfen, und dafür die Formel $C^{17}H^{17}N$ vorgeschlagen, aber Gerhardt[2]) hält beide Formeln für unrichtig und stellt anstatt derselben die Formel $C^{16}H^{15}N$ oder gerade dieselbe Formel auf, welche schon Berzelius nach den quantitativen Bestimmungen von Ortigosa als den richtigen Ausdruck[3]) für Coniin betrachtete. Ich will hier die von Blyth und von Ortigosa gefundenen Zahlen mit denen zusammenstellen, welche nach ihren und der Formel von Berzelius und Gerhardt durch Rechnung erhalten werden:

1. Coniin:

	Gefunden			Berechnet		
	Blyth	Ortigosa		$C^{16}H^{15}N$	$C^{16}H^{16}N$	$C^{17}H^{17}N$
C	75,11	74,83	74,30	76,8	76,2	76,7
H	13,06	12,17	11,98	12,0	12,7	12,8
N (Verlust)	11,83	13,00	13,72	11,2	11,1	11,5

2. Das Platindoppelsalz:

	Gefunden				
	Blyth			Ortigosa	
C	29,87	29,56	—	28,7	28,8
H	5,39	4,92	—	5,0	—
N	4,05	—	—	4,7	4,6
Pt	29,16	29,02	29,07	29,3	29,4
Cl	—	—	—	—	—

	Berechnet		
	$C^{16}H^{12}AmCl + PtCl^2$.	$C^{16}H^{13}AmCl + PtCl^2$.	$C^{17}H^{14}AmCl + PtCl^2$
C	29,9	28,8	30,1
H	4,8	5,1	5,3
N	4,2	4,2	4,1
Pt	29,8	29,7	29,1
Cl	32,3	32,2	32,4

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. XLII, 313. — Jahresb. XXIII, 367.

2) Revue scientif. XXXIV, 374.

3) Jahresb. XXIII, 368.

Bei einer Vergleichung dieser gefundenen und berechneten Zahlen scheint es, dass die Frage über die richtige Zusammensetzungsformel des Coniins noch keineswegs als entschieden angesehen werden kann, und dass dieselbe also noch durch zukünftige Versuche erforscht werden muss, besonders durch solche, welche auch die Metamorphosen-Verhältnisse desselben umfassen und erklären.

Das Coniin vereinigt sich nach Blyth mit Chlor und die Verbindung, welche im Anfange der Einleitung des Chlors dunkelroth ist, wird farblos, wenn dann mehr Chlor hinzukommt, und zuletzt bildet sie eine weisse Krystallmasse, welche sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether auflöst, und welche dann aus diesen Lösungen anschiesst. Sie ist sehr flüchtig. Die Verbindung, welche Coniin mit Brom bildet, ist verschieden, je nachdem man ein Coniin anwendet, welches bei + 168°, oder ein Coniin, welches zwischen + 98 — 132° überdestillirt war. Wendet man bei der Bereitung einen Ueberschuss von Brom an, so erhält man eine schwarze Masse, welche nach dem Auflösen in Wasser und Entfärben mit Kohle beim Verdunsten in durchsichtigen, farblosen Krystallen anschiesst, die sich leicht in Wasser und schwierig in Aether auflösen, an der Luft nicht zerfliessen, bei + 100° schmelzen und dann beim Erkalten zu einer Krystallmasse erstarren, deren Zusammensetzung sich bei der Analyse so herausstellte, dass sie mit der Formel *con*AkBr repräsentirt werden kann. — Vermischt man die Lösungen von Coniin und Jod in Alkohol, so bildet sich ein brauner Niederschlag, der sich ohne Farbe auflöst. Wendet man dabei zu viel Jod an, so wird eine bedeutende Quantität von Coniin zersetzt. In der Krystallform, so wie in der

Leichtlöslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether ist die Jodverbindung der Bromverbindung ähnlich.

Die Coniinsalze werden oft beim Verdunsten zersetzt, so dass sie als gummiähnliche Massen zurückbleiben. Einige krystallisiren, aber sie sind sehr zerfliesslich.

Coniin-Chlorammonium krystallisirt in weissen, sternförmigen Nadeln, aber erst wenn die Lösung bis fast zur Trockne verdunstet worden ist, und es ist äusserst zerfliesslich.

Coniinammonium-Platinchlorid, *con*AmCl + $PtCl^2$, schiesst in geraden, vierseitigen, scharlachrothen Prismen mit 4seitiger Zuspitzung an, wenn man die Lösungen von Platinchlorid und von Coniinchlorammonium in Alkohol vermischt und unter einer Luftpumpe verdunsten lässt. Das Salz löst sich wenig in kaltem Aether, Alkohol und Wasser, aber leicht in siedendem Alkohol. Man kann es bis zu + 100° erhitzen, ohne dass es sich zersetzt. In höherer Temperatur schmilzt es und giebt Coniin ab.

Quecksilberchlorid-Coniinammoniak, 4HgCl + *con*Ak, schlägt sich als eine zähe Masse mit blassgelber Farbe nieder, wenn man eine Lösung von Quecksilberchlorid mit einer Lösung von Coniin, beide in Alkohol, vermischt. Die Verbindung ist in Wasser und Aether unlöslich, wenig löslich in Alkohol, so wie auch in Chlorwasserstoffsäure löslich, und diese Lösung lässt beim Verdunsten eine gummiartige Masse zurück. An der Luft wird die Verbindung zuerst weich, aber sie erhärtet dann wieder. Sie riecht nach Coniin, und ist analysirt worden.

Die einander oft widersprechenden Angaben über die medicinischen und physiologischen Wirkungen des Schierlings, Conium maculatum, sind aus den

Metamorphosen erklärt worden, welche das Coniin durch die Einwirkung der Luft erfährt. Der dabei sich bildende harzähnliche Körper, welchen Berzelius Apoconin genannt hat, ist von Blyth zum Gegenstande einiger Untersuchungen gemacht worden. Er bereitete ihn dadurch, dass er Sauerstoffgas längere Zeit auf Coniin einwirken liess. Das dann noch eingemengte unzerstörte Coniin entfernte er dadurch, dass er die Masse wiederholt in Chlorwasserstoffsäure auflöste und durch kohlensaures Kali wieder ausfällte. Unsere früheren Kenntnisse von diesem Körper hat Blyth jedoch nur dadurch erweitert, dass er gefunden hat, dass bei der Bildung desselben auch reichlich Buttersäure entsteht, und dass der Körper selbst mit Platinchlorid und mit Quecksilberchlorid Verbindungen eingeht.

Kocht man eine Lösung von *con*AmCl + $PtCl^2$ mit Platinchlorid im Ueberschuss, so färbt sich die Flüssigkeit dunkel und es entwickelt sich dabei Kohlensäure. Setzt man dann das Kochen fort, so bildet sich Buttersäure, während metallisches Platin abgeschieden wird. Verdunstet man die Lösung nach 4 wöchentlichem Kochen bis zur Trockne, und zieht man den Rückstand mit Wasser im Sieden aus, so erhält man eine Lösung, welche beim neuen Verdunsten einen Rückstand giebt, der, ausser unzerstörtem Coniinammonium-Platinchlorid, gelbe octaedrische Krystalle von Platinsalmiak enthält, so wie auch lange, purpurfarbige, gerade, vierseitige Prismen von Ammonium-Platinchlorür, und weisse seideglänzende Nadeln, welche eine saure Natur haben, sich in Kali lösen und daraus durch Chlorwasserstoffsäure wieder abgeschieden werden. — Buttersäure ist ein häufig auftretendes Zersetzungsproduct von Coniin, und sie

bildet sich daraus, sowohl wenn man eine Coniinlösung mit einem Ueberschuss von Brom verdunstet, als auch wenn man schwefelsaures Coniin-Ammoniumoxyd gelinde erwärmt, und wenn Coniin mit Salpetersäure oder Chromsäure destillirt wird.

Im vorigen Jahresberichte, S. 317, ist unter dem Namen Melanilin eine von Hoffmann entdeckte Verbindung beschrieben worden, welche durch Einwirkung von trocknem Chlorcyan auf trocknes Anilin erhalten wird. Sind die angeführten Materialien nicht trocken, so bekommt man wenig oder gar kein Melanilin, sondern es setzen sich, nachdem das Melanilin durch ein Alkali ausgefällt worden ist, Anilin-Chlorammonium und ausserdem schwach rothgefärbte, nadelförmige Krystalle von einer anderen Verbindung ab, welche Hoffmann zufolge ihrer Zusammensetzung *Anilinharnstoff* = *Carbamid-Carbanilid* genannt hat. Diese Verbindung wird fast ohne alles gleichzeitig gebildetes Melanilin erhalten, wenn man Chlorgas in Cyanwasserstoff leitet und dann Anilin mit dem dabei gebildeten Chlorcyan behandelt. Die entstandenen nadelförmigen Krystalle werden durch Behandlung mit Thierkohle und wiederholte Umkrystallisirungen mit siedendem Wasser gereinigt. Die Verbindung bildet sich auch, wenn man eine Lösung von *anil*ÅmS̈ oder *anil*ÅmCl mit cyansaurem Kali zersetzt, so wie auch wenn man die Dämpfe von Cyansäurehydrat, wie sie durch Destillation der Cyanursäure gebildet werden, in wasserfreies Anilin leitet, indem man dieses stark abkühlt, weil in der Wärme ein anderer Körper, das Carbanilinamid ge-

Metamorphosen-Producte von Anilin.

Carbamid-carbanilamid, Carbamid-carbanilid, Anilinharnstoff

1) Chem. Soc. Quat. Journ. II, 36. — Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 129.

bildet wird. Bei der Analyse bekam Hoffmann folgende Resultate:

	Gefunden			Berechnet
C^{14}	61,33	61,86	61,17	61,76
H^8	6,04	6,15	6,15	5,88
N^2	20,51	—	—	20,58
O^2	—	—	—	11,78,

welche ihm Anfangs vermuthen liessen, dass der Körper ein Anilin-Harnstoff sey, d. h. ein solcher Harnstoff, welcher ein gepaartes Anilin anstatt Ammoniak enthalte, weil



$C^{14}H^4NH^3 + C^2HNO^2 = anil\dot{A}m\dot{C}y$ [1] $= C^{14}H^8N^2O^2$,
Anilin Cyansäurehydrat

und die Bildung desselben, gleichzeitig mit der von Anilinchlorammonium, aus Chlorcyan und Anilin unter dem Einflusse des Wassers würde in einem solchen Falle nach



$2C^{12}H^4NH^3 + C^2NCl + 2H = C^{12}H^4NH^4Cl + C^{14}H^8N^2O^2$
Anilin Chlorcyan Anilin-Chlorammonium

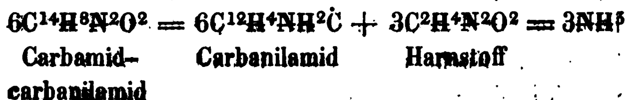
leicht erklärlich seyn, wiewohl der Austausch von Chlor gegen Sauerstoff ein sehr merkwürdiger Umstand wäre, da noch kein analoges Verhalten für Ammoniak stattfindet, weil kein Harnstoff gebildet wird, wenn man Chlorcyan in wasserhaltiges Ammoniak einleitet. Inzwischen würde eine solche Ansicht von der Natur der gebildeten Verbindung nicht aus ihren chemischen Reactionen gerechtfertigt werden können, da sie bei der Behandlung mit Salpetersäure

1) Setzt man der Kürze wegen den Paarling des Ammoniaks in Harnstoff, oder das Urenoxyd $C^2HNO^2 = ur$, und lässt man *anil* mit $C^{12}H^4$ ausdrücken, so erhält diese Formel das Ansehen von *anil. ur* Ak, d. h. ein Ammoniak, welches mit Urenoxyd und mit Anilin gepaart, also ein Anilinharnstoff ist.

oder Oxalsäure keine Verbindung mit diesen Säuren eingeht, so wie auch mit Platinchlorid kein Doppelsalz hervorgebracht werden konnte, wodurch also ihre chemische Natur in keiner Weise darzulegen war. Da jedoch Hoffmann bemerkte, dass die empirische Formel derselben auch in folgender Art


$C^{14}H^{8}N^{2}O^{2} = NH^{2}\dot{C} + C^{12}H^{4}NH^{2}\dot{C} = ad\dot{C} + anilAd\dot{C}$
Carbamid Carbanilamid

gesetzt werden kann und die Verbindung also als eine Verbindung von einem einfachen und einem gepaarten Amid betrachtet werden konnte, so stellte er Versuche an, um diese Ansicht zu prüfen, und er fand sie dabei durch das Verhalten der Verbindung in höherer Temperatur bestätigt, indem sie dabei Ammoniak abgab mit Zurücklassung eines festen Rückstandes, welcher sich aus Cyanursäure und aus Carbanilid (Carbanilamid), über dessen Eigenschaften gleich nachher Bericht erstattet werden soll, bestehend herausstellte. Wenn man sich hierbei daran erinnert, dass das Carbamid, wenn es existirt, in Betreff seiner Zusammensetzung ein Submultiplum von Harnstoff ist, und dass der Harnstoff bei der trocknen Destillation in Ammoniak und in Cyanursäure zerfällt, so lässt sich das Verhalten in höherer Temperatur leicht auf folgende Weise erklären:

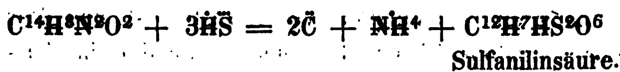

$6C^{14}H^{8}N^{2}O^{2} = 6C^{12}H^{4}NH^{2}\dot{C} + 3C^{2}H^{4}N^{2}O^{2} = 3NH^{3}$
Carbamid-carbanilamid — Carbanilamid — Harnstoff


$+ 6C^{12}H^{4}NH^{2}\dot{C} + C^{6}H^{3}N^{3}O^{6}$
Carbanilamid — Cyanursäure,

und hiernach muss die Verbindung richtig als ein solches Doppelamid betrachtet werden, weshalb auch Hoffmann dafür den Namen *Carbamid-Carbanilid*

als einen rationellen vorschlägt, und möge es mir erlaubt seyn, ihn als noch consequenter in *Carbamid-Carbanilamid* zu verändern.

Das Carbamid-Carbanilamid löst sich wenig in kaltem Wasser, aber ziemlich leicht in siedendem. Von Alkohol und Aether wird es dagegen leicht aufgelöst. Durch Kochen mit verdünnten Säuren und Alkalien wird es nicht verändert, aber durch siedende starke Kalilauge so wie auch durch Schmelzen mit Kalihydrat giebt es Anilin und Ammoniak, unter Bildung von kohlensaurem Kali: $C^{14}H^{8}N^{2}O^{2} + 2\dot{K}\dot{H} = NH^{3} + C^{12}H^{4}NH^{3} + 2\dot{K}\ddot{C}$. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte auf, ohne zersetzend einzuwirken, aber in der Wärme entwickelt sie daraus Kohlensäure, während schwefelsaures Ammoniumoxyd und die gepaarte Schwefelsäure gebildet wird, welche von Gerhardt[1] *Sulfanilinsäure* (richtiger Sulfanilamidsäure = $C^{12}H^{4}NH^{2}\ddot{S} + \dot{H}\ddot{S}$) genannt worden ist, und deren Bildung auf folgende Weise erklärt wird:



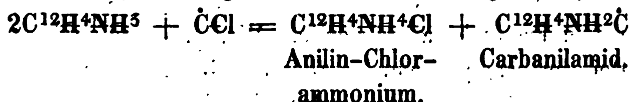
$$C^{14}H^{8}N^{2}O^{2} + 3\dot{H}\ddot{S} = 2\ddot{C} + NH^{4} + C^{12}H^{7}\dot{H}\ddot{S}^{2}O^{6}$$

Sulfanilinsäure.

Carbanilamid, Carbanilid. Im Vorhergehenden haben wir gesehen, dass wenn man das Doppelamid erhitzt, nach beendigter Entwickelung des Ammoniaks Carbanilamid in Verbindung mit Cyanursäure als fester Rückstand erhalten wird. Kocht man diesen Rückstand mit Wasser, so wird die Cyanursäure ausgezogen, worauf man das Carbanilamid in Alkohol löst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und krystallisiren lässt. Es schiesst dann in seideglänzenden Nadeln an. Es ist ferner schon angeführt worden, dass es auch gebildet wird,

1) Jahresbericht XXVI, 559.

wenn man Cyansäurehydrat in Anilin leitet, und das letztere nicht abkühlt. Als beste Methode empfiehlt jedoch Hoffmann ein analoges Verfahren, wie Regnault [1]) zur Bereitung von Chlorammonium-Carbamid anwandte, indem man nämlich Chlorkohlenoxyd [2]) auf Anilin einwirken lässt, wobei sich dieses letztere erwärmt und bald in ein krystallinisches Gemenge von Anilin-Chlorammonium und Carbanilamid umgesetzt wird, wie folgende Uebersicht darlegt:



$$2C^{12}H^4NH^3 + \dot{C}Cl = C^{12}H^4NH^4Cl + C^{12}H^4NH^2\dot{C}$$

Anilin-Chlorammonium. Carbanilamid.

Das so hervorgebrachte Product wird mit siedendem Wasser behandelt, welches das Anilin-Chlorammonium auszieht und das Carbanilamid zurücklässt, welches dann durch einige Umkrystallisirungen mit Alkohol gereinigt wird. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden				Berechnet
C^{12}	72,81	73,90	73,91	73,31	73,58
H^6	5,72	5,00	5,92	5,82	5,66
N	13,07	—	—	—	13,01
O	—	—	—	—	7,75

$= C^{12}H^4NH^2\dot{C}$. Die Eigenschaft desselben, Sulfanilsäure unter Entwickelung von Kohlensäure zu bilden, wenn man es mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, und der Umstand, dass es im Sieden oder durch

1) Jahresb. XVII, 210.

2) Das Chlorkohlenoxydgas wird nach Hoffmann am besten dadurch bereitet, das man Kohlenoxydgas durch siedendes Antimonsuperchlorid, $SbCl^5$, leitet, welches letztere sich dabei in $SbCl^3$ verwandelt. Hierbei lässt sich jedoch schwerlich alles Kohlenoxydgas in Chlorkohlenoxyd verwandeln.

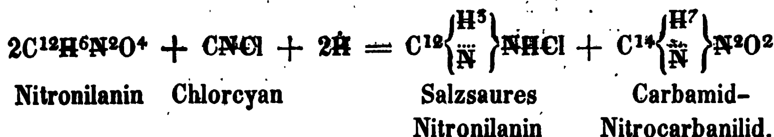
Schmelzen mit Kalihydrat Anilin und kohlensaures Kali bildet, geben der Richtigkeit seiner so aufgefassten Zusammensetzungsart eine weitere Stütze.

Carbamid-nitronilamincarbamid, Carbamid-nitrocarbanilid.

Bei der Einwirkung des Chlorcyans auf Nitronilanin (= Nitranilin Hoffm.) hat Hoffmann die Beobachtung gemacht, dass ausser Dinitromelanilin noch ein anderer Körper von indifferenter Natur gebildet wird, der sich in langen Nadeln absetzt, wenn man nach beendigter Reaction die Lösung des gebildeten rohen Products in siedendem Wasser erkalten lässt. Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

	Gefunden	Berechnet
C^{14}	46,10	46,40
H^7	4,16	3,86
N^5	—	23,22
O^6	—	26,52

zufolge welcher derselbe ein Doppelamid seyn kann, für welches Hoffmann seiner Repräsentationsweise entsprechend, wonach 1 Aequivalent H durch $\dddot{N}$ substituirt werden kann, die Formel $NH^2\dot{C} + C^{12}\left\{\begin{matrix}H^5\\ \dddot{N}\end{matrix}\right\}N\dot{C}$ aufstellt und dessen Bildung er in folgender Art erklärt:



$$2C^{12}H^6N^2O^4 + CNCl + 2\dot{H} = C^{12}\left\{\begin{matrix}H^5\\ \dddot{N}\end{matrix}\right\}NHCl + C^{14}\left\{\begin{matrix}H^7\\ \dddot{N}\end{matrix}\right\}N^2O^2$$

Nitronilanin Chlorcyan Salzsaures Nitronilanin Carbamid-Nitrocarbanilid.

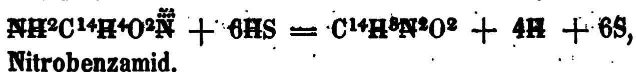
Hoffmann nennt diesen Körper *Carbamid-Nitrocarbanilid*, welchen Namen ich jedoch in *Carbamid-Nitronilanincarbamid* verändern zu müssen glaube, weil er, wenn man der Formel dafür die Gestalt von $NH^2\dot{C} + C^{12}H^5O\ddot{N}NH^2\dot{C} = Ad\dot{C} +$ *nini*$Ad\dot{C}$ giebt, in dem zweiten Gliede die Carbamidverbindung von

dem Paarlinge enthält, welcher mit Ammoniak das Nitronilanin bildet.

Eine analoge Verbindung soll gleichzeitig mit Dijodomelanilin gebildet werden, wenn man Chlorcyan auf Jodanilin einwirken lässt.

Anilurammoniak, Anilinharnstoff, Carbanilamid.

Im Vorhergehenden haben wir gesehen, dass das Carbamid-Carbanilinamid die Elemente für eine Verbindung enthält, welche als ein Anilinharnstoff betrachtet werden kann, dass aber eine solche Ansicht nicht durch die Reactions-Verhältnisse gerechtfertigt wird. Chancel[1]) behauptet, dass diese von Hoffmann bemerkte Bildung unrichtig sey, indem nur cyansaures Anilinammoniumoxyd gebildet werde = *anil*Åm$\dot{C}$y, wenn man cyansaures Kali mit schwefelsaurem Anilinammoniumoxyd vermischt, und er hat seinerseits eine Verbindung entdeckt, welche jedoch ein solches doppelt gepaartes Ammoniak ist. Man erhält diese Verbindung durch Einwirkung von Ammoniumsulfhydrat auf Nitrobenzamid (S. 196). Aber da die Reaction sehr verwickelt wird, wenn man eine Lösung des Nitrobenzamids in Alkohol anwendet, so ist es am besten, dass man die Wirkung auf eine Lösung desselben in siedendem Wasser vor sich gehen und die Mischung dann 24 Stunden lang ruhig stehen lässt. Die Reaction findet dann in folgender Art statt:



$$NH^2C^{14}H^4O^2\overset{\cdots}{N} + 6HS = C^{14}H^8N^2O^2 + 4H + 6S,$$

Nitrobenzamid.

und man ersieht daraus, dass sich dabei Schwefel niederschlägt. Wenn man diesen Schwefel abfiltrirt und die durchgegangene Lösung verdunstet, so er-

1) Revue scientif. XXXIV, 182.

hält man schöne Krystalle von einer neuen Verbindung, welche durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann. Durch Trocknen bei + 100 bis 120° verlieren die Krystalle 11,68 Procent Wasser, und bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

	Krystallisirt		Berechnet		Getrocknet		Berechnet
C^{14}	54,1	54,46	54,54	C^{14}	61,46	61,63	61,76
H^{10}	6,6	6,66	6,50	H^{8}	5,95	5,88	5,88
N^{2}	18,28	—	18,18	N^{2}	20,68	20,80	20,59
O^{4}	—	—	20,70	O^{2}	—	—	11,77,

$= C^{14}H^{8}N^{2}O^{2} + 2\dot{H}$. Der Formel für die getrocknete Verbindung kann die Gestalt von $C^{12}H^{4},C^{2}HNO^{2},NH^{3}$ = *anil,ur*Ak [1]) gegeben werden, und dass diese Ansicht die richtige ist, gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit, dass dieser Körper mit Säuren und Salzen analoge Verbindungen eingehen kann, als welche Ammoniak und Harnstoff characterisiren. Indem Chancel den theoretischen Ansichten huldigt, welche von Laurent und Gerhardt vorgelegt worden sind, so nennt er den in Rede stehenden Körper *Carbanilamid*, welchen Namen ich jedoch in *Anilinharnstoff* oder *Anilurammoniak* verändern will, um hierdurch auf die Paarlinge darin hinzudeuten. Beim Erhitzen mit Kalihydrat und beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure verhält es sich eben so, wie das vorhin angeführte Carbamid-Carbanilamid. Das Anilurammoniak löst sich in Wasser, Alkohol und Aether. In einer Lösung in Alkohol, worin es beim Zutritt der Luft sehr bald roth wird, scheint es eine Veränderung zu erleiden, welche nicht stattfindet, wenn man es in Wasser aufgelöst hat, sondern es setzt sich daraus in platten, durchsichtigen, fast farb-

---

1) Siehe die Note auf S. 306.

losen Prismen ab, welche einen dem Salpeter ähnlichen Geschmack haben, und welche bei + 72° in ihrem Krystallwasser schmelzen. Chancel, welcher sein Carbanilamid als einen Harnstoff betrachtet, hat folgende salzartige Verbindungen davon beschrieben:

Salpetersaures Anilurammoniumoxyd, *anil, ur*ÅmN̈, ist auf den Gehalt an C und H analysirt worden. Es ist wenig löslich in Wasser, und setzt sich daraus in Krystallkrusten von kleinen Prismen oder in Warzen ab.

Salpetersaures Silberoxyd - Anilurammoniumoxyd, ÅgN̈ + *anil,ur*Ak, worin nur der Gehalt an Silber bestimmt wurde, setzt sich in Nadeln ab, wenn man siedende Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und Anilurammoniak vermischt und dann erkalten lässt.

Anilur-Chlorammonium, *anilur*AmCl, krystallisirt aus Wasser in kleinen Nadeln, und ist auf den Gehalt an C und H analysirt worden.

Anilurchlorammonium - Platinchlorid, *anilur*AmCl + $PtCl^2$, ist bei der Analyse zusammengesetzt gefunden worden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{14}	24,27	24,54	24,42
H^9	2,70	2,74	2,61
N^2	8,20	—	8,14
O^2	—	—	4,65
Cl^3	—	—	31,40
Pt	28,72	28,80	28,72.

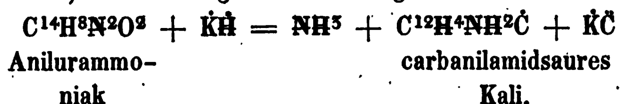
Es setzt sich beim Erkalten in orangefarbigen Prismen ab, wenn man eine siedende Lösung von Anilurammoniak in Wasser mit einer Lösung von Platinchlorid und ein wenig Salzsäure versetzt.

Oxalsaures Anilurammoniumoxyd krystallisirt in seideglänzenden Warzen.

Vermischt man eine Lösung von Quecksilberchlorid mit einer Lösung von Anilurammoniak, so bildet sich ein krystallinischer Niederschlag.

Carbanilamidsäure, Carbanilsäure.

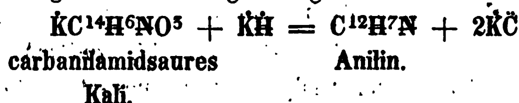
In der vorhin citirten Abhandlung sucht es Chancel wahrscheinlich zu machen, dass das Verhalten des Anilurammoniaks gegen kaustisches Kali beim Erwärmen in zwei verschiedene Stadien getheilt werden müsse: in dem ersteren wird unter Entwickelung von Ammoniak *carbanilsaures (anthranilsaures* Chancel, *carbanilamidsaures* Fritzsche) *Kali* gebildet, wie die folgende Gleichung vorstellt:



$$C^{14}H^8N^2O^2 + \dot{K}\dot{H} = NH^3 + C^{12}H^4NH^2\ddot{C} + \dot{K}\ddot{C}$$

Anilurammoniak — carbanilamidsaures Kali.

und in der zweiten verwandelt sich das so entstandene Kalisalz in Anilin und in kohlensaures Kali, wie die folgende Gleichung darlegt:



$$\dot{K}C^{14}H^6NO^3 + \dot{K}\dot{H} = C^{12}H^7N + 2\dot{K}\ddot{C}$$

carbanilamidsaures Kali. — Anilin.

In einer späteren Mittheilung hat Chancel[1]) gezeigt, dass dieses auch wirklich der Fall ist, dass sich also carbanilamidsaures Kali leicht bildet, wenn man das Anilurammoniak nur so lange mit einer concentrirten Lauge von Kali kocht, als sich noch Ammoniak entwickelt. Vermischt man dann die Flüssigkeit mit concentrirter Essigsäure, so setzt sich beim Erkalten die Carbanilamidsäure in orangefarbigen Krystallen ab. Diese Säure bildet Sulfanilinsäure, wenn man sie mit concentrirter Schwefelsäure behandelt.

---

1) Compt. rend. XXVIII, 422.

Ihr Silbersalz ist fast unlöslich in kaltem Wasser, aber es löst sich in ansehnlicher Menge in siedendem auf, woraus es sich dann beim Erkalten in langen Blättern wieder absetzt, welche bei + 100° getrocknet werden können, ohne dass sie sich zersetzen.

Zersetzung des Cyananilins.

Hoffmann [1]) hat den Process bei der Einwirkung von Säuren auf das Cyananilin genauer erforscht. Behandelt man das Cyananilin mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so löst sich die Base darin leicht auf, und wenn man dann die Lösung mit sehr starker Chlorwasserstoffsäure vermischt, so schlägt sich daraus Anilin-Chlorammonium in krystallinischen Schuppen nieder, weil dieses Salz in starker Chlorwasserstoffsäure schwer löslich ist. Verdunstet man die Salzsäure-Lösung, so erhält man einen krystallinischen Rückstand, woraus man durch kaltes Wasser Chlorammonium und Anilin-Chlorammonium ausziehen kann. Wird der durch kaltes Wasser erschöpfte Rückstand mit Wasser gekocht, so bleibt ein Körper ungelöst zurück, welcher Oxanilamid ist $= C^{12}H^{4}Ad\ddot{C}$, während sich zwei andere Körper auflösen, welche dadurch von einander getrennt werden können, dass man die Wiederlösung bis zur Trockne verdunstet, und den Rückstand mit Alkohol behandelt, worin sich der eine auflöst und der andere zurückbleibt. Der ungelöste Körper ist *Oxamid* $= NH^{2}\ddot{C}$ und wird rein erhalten, wenn man ihn in Wasser auflöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt, filtrirt und verdunstet. Wird die Lösung des anderen Körpers verdunstet, so schiessen daraus weisse, haarfeine Flocken an, die sich in Aether lösen und ohne Zersetzung sub-

1) Chem. Soc. Q, Journ. II, 300. — Ann. der Chem. u. Pharm. LXXIII, 180.

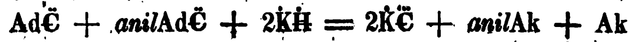
limiren lassen, und welche bei der Analyse zusammengesetzt gefunden wurden aus:

	Gefunden				Mittel	Berechnet
C^{16}	59,45	58,13	58,15	58,13	58,46	58,53
H^{8}	5,05	4,76	4,84	4,88	4,88	4,87
N^{2}	16,71	—	—	—	16,71	17,07
O^{4}	—	—	—	—	—	10,73



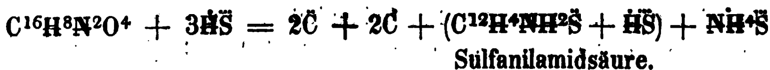
$= C^{16}H^{8}N^{2}O^{4} = NH^{2}\ddot{C} + C^{12}H^{4}NH^{2}\ddot{C} = Ad\ddot{C} +$ *anil*$Ad\ddot{C}$, d, h. der andere Körper ist ein Doppelamid = *Oxamid-Oxanilamid*, folglich ein zweites Beispiel von Doppelamiden, von denen das erste das im Vorhergehenden angeführte Carbamid-Carbanilamid ist. Dass diese Erklärungsweise die richtige ist, folgt auch aus seinem Verhalten gegen concentrirte Kalilauge in der Wärme, wodurch es sich nach folgender Darstellung:

Oxamid-Oxanilamid.



$Ad\ddot{C} +$ *anil*$Ad\ddot{C} + 2K\dot{H} = 2K\ddot{C} +$ *anil*$Ak + Ak$

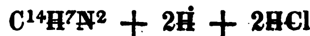
in oxalsaures Kali, Anilin und in Ammoniak umsetzt, so wie auch aus seinem Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, wodurch es die Veränderung erleidet, welche aus folgender Vorstellung ersehen wird:



$C^{16}H^{8}N^{2}O^{4} + 3\dot{H}\dddot{S} = 2\dot{C} + 2\ddot{C} + (C^{12}H^{4}NH^{2}\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}) + NH^{4}\dddot{S}$

Sulfanilamidsäure.

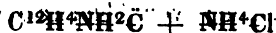
Die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Cyanilin und die dabei gleichzeitig stattfindende Bildung von Chlorammonium, Anilin-Chlorammonium, Oxamid, Oxanilamid und Oxamid-Oxanilamid lassen sich leicht dadurch erklären: dass



$C^{14}H^{7}N^{2} + 2\dot{H} + 2HCl$

Cyananilin

die Elemente darbieten sowohl für



$C^{12}H^4NH^2\ddot{C} + NH^4Cl$
Oxanilamid

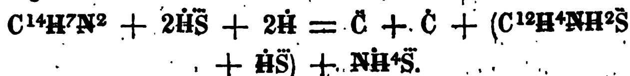
als auch für



$NH^2\ddot{C} + C^{12}H^4NH^4Cl$
Oxamid. Anilin-Chlor-ammonium,

und dass also die Bildung des Doppelamids davon herrühren muss, dass die einfachen Amide im Bildungsmomente in Verbindung treten.

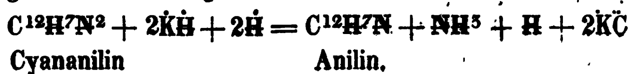
Verdünnte Schwefelsäure wirkt auf Cyananilin eben so wie Chlorwasserstoffsäure. Concentrirte Schwefelsäure setzt es dagegen um, indem sie, unter Entwickelung von Kohlensäure und Kohlenoxyd, daraus Sulfanilaminsäure und schwefelsaures Ammoniumoxyd hervorbringt, wie die folgende Vorstellung darlegt:



$$C^{14}H^7N^2 + 2\dot{H}\dddot{S} + 2\dot{H} = \ddot{C} + \dot{C} + (C^{12}H^4NH^2\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}) + NH^4\dddot{S}.$$

Brom wirkt heftig auf Cyananilin ein, und Hoffmann glaubt, dass dabei im Anfange Tribromcyan-Anilin gebildet werde, und dass darauf die Verbindung durch fortgesetzte Einwirkung unter Entwickelung von Wärme eine Menge von Metamorphosen durchlaufe, welche mit der Bildung von Tribromanilin endigten, besonders wenn Alkohol vorhanden sey.

Durch kaustische Alkalien wird das Cyananilin im Sieden fast nicht verändert, selbst wenn man Alkohol zusetzt. Aber durch Schmelzen damit werden Anilin, Ammoniak und kohlensaures Kali gebildet, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, wie die folgende Vorstellung erklärt:



$$C^{12}H^7N^2 + 2\dot{K}\dot{H} + 2\dot{H} = C^{12}H^7N + NH^3 + H + 2\dot{K}\ddot{C}$$

Cyananilin — Anilin.

Die Entwickelung von Chlorwasserstoff dabei ist von Hoffmann genauer untersucht und bestätigt worden.

Dicyanomelanilin, Metamorphosen desselben.

Hoffmann[1]) hat ferner seine sehr gründlichen Forschungen über die Metamorphosen des Anilins und dessen Derivate fortgesetzt, welche auch noch dadurch besonders an Werth gewonnen haben, dass sie auf eine so klare und deutliche Weise mitgetheilt worden sind. Dabei nahm er sich die Erforschung des Körpers vor, welche von ihm Dicyanomelanilin[2]) genannt worden ist, und dessen basischen Eigenschaften sich dadurch sehr wohl zu erkennen gaben, dass er von Säuren aufgelöst und durch Alkalien unverändert daraus wieder niedergeschlagen werden kann, welche Ausfällung aber sogleich geschehen muss, weil er sich sonst mit grösster Leichtigkeit umsetzt, worin er dem Cyananilin[3]) ähnlich ist, wiewohl er dieses in der Leichtigkeit, mit welcher die Bestandtheile umgesetzt werden, bei weitem übertrifft.

Melanilbioximid, Melanoximid, Oxamelanil.

Löst man das Dicyanomelanilin in Chlorwasserstoffsäure auf, so scheidet sich schon in einigen Minuten aus der Lösung ein gelber Niederschlag ab, während Chlorammonium in der Lösung bleibt. Der gelbe Niederschlag löst sich in wenig Wasser auf, aber dagegen leichter, wiewohl doch noch schwierig in siedendem Alkohol, und er setzt sich daraus beim Erkalten theils als eine Krystallkruste und theils als eine Harzmasse wieder ab, welche allmälig eine krystallinische Textur annimmt. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

1) Chem. Soc. Q. Journ. II, 307. — Ann. der Chem. u. Pharm. LXXIV, 1.

2) Jahresb. XXIX, 329.

3) Das. S. 313.

	Gefunden			Mittel	Berechnet
C^{30}	64,41	67,40	67,76	67,52	67,92
H^{11}	4,05	4,21	4,12	4,12	4,15
N^{5}	15,38	15,84	—	15,40	15,84
O^{4}	—	—	—	—	12,09,

wonach er durch die Formel $C^{30}H^{11}N^{5}O^{4}$ ausgedrückt wird, in Folge welcher sich dann seine Bildung auf folgende Weise erklärt:

$$C^{30}H^{13}N^{5} + 4\dot{H} + 2HCl = C^{30}H^{11}N^{5}O^{4} + NH^{4}Cl,$$

Dicyano-melanilin — Der gelbe Körper.

und Hoffmann hat auch durch die Bestimmung der Quantität von dem gebildeten Salmiak gefunden, dass sie gerade derjenigen entspricht, welche die Formel voraussetzt. Da nun diese Zusammensetzungsformel als dadurch entstanden betrachtet werden kann, dass aus einem zweifach-oxalsaurem Melanilin-Ammoniumoxyd 4 Atome Wasser ausgetreten sind, wie die folgende Vorstellung darlegt:

$$(C^{26}H^{10}N^{2}NH^{4}\ddot{C} + \dot{H}\ddot{C}) - 4\dot{H} = C^{30}H^{11}N^{5}O^{4} = C^{26}H^{10}N^{2}NH\ddot{C}^{2},$$

Saures oxalsaures Melanilinammoniumoxyd. — Der gelbe Körper.

welche Ansicht dadurch unterstützt wird, dass wenn man die Lösung des gelben Körpers in Alkohol mit Kali versetzt, eine Krystallmasse von Melanilin-Ammoniak gebildet wird, während Oxalsäure in der Mutterlauge aufgelöst bleibt, wodurch sich wiederum ein analoges Reactions-Verhältniss herausstellt, wie bei einer ähnlichen Behandlungsweise des Bisuccinimids und Bicamphimids (sauren bernsteinsauren und camphorsauren Ammoniumoxyds minus 4 Atome $\dot{H}$), so glaubt Hoffmann, dass dieser Körper ein Imid sey,

welches er Melanoximid oder Oxamelanil nennt, aber welchen Namen ich in *Melanilbioximid* umändern zu müssen glaube, weil die ihn constituirenden Theile von Melanil = $C^{26}H^{10}N^2$ und vom Bioximid = $NH\bar{C}^2$ ausgemacht werden, wonach die Formel *melanil*Id$\bar{C}^2$ = $C^{26}H^{10}N^2NH\bar{C}^2$ wird.

Verdünnte Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure verändern das Melanilbioximid nicht. Vermischt man aber die Lösung desselben in Alkohol mit Chlorwasserstoffsäure, so färbt sie sich zuerst gelb mit Entwickelung eines eigenthümlichen cyanartigen Geruchs; darauf wird sie bald farblos, und dann hat sie sich auf die Weise umgesetzt, dass sich, unter Aufnahme von Wasser, Oxalsäure und Melanilin-Chlorammonium gebildet haben. Ausser Oxalsäure und Melanilin-Ammoniak wird allerdings noch ein anderer Körper gebildet, welcher beim Erkalten in langen Nadeln anschiesst, aber die Natur desselben ist noch nicht genauer erforscht worden. Gleichwie mehrere andere Imide, so kann auch das Melanilbioximid eine Verbindung mit Silberoxyd eingehen, und diese Verbindung wird als ein hellgelber amorpher Niederschlag erhalten, wenn man eine mit einigen Tropfen Ammoniak versetzte Lösung von dem Imid in Alkohol mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt.

Anilocyansäure.

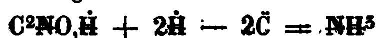
Im vorigen Jahresberichte, S. 329 ist angeführt worden, dass saures oxalsaures Melanilin-Ammoniumoxyd beim Erhitzen Kohlensäure und Kohlenoxyd entwickelt, während Anilin und ein sehr riechender Körper überdestillirt, und strahlige Krystalle im Halse der Retorte abgesetzt werden, mit Zurücklassung einer harzigen Masse in der Retorte. **Hoffmann** giebt nun an, dass das krystallinische Sublimat Carbanila-

mid ist, dass er aber den riechenden Körper aus der Kohlensäure und dem Kohlenoxyd nicht habe condensiren können. Dagegen glückte es ihm bei der trocknen Destillation von Melanilbioximid, wobei unter Entwickelung einer reichlichen Menge von Kohlenoxyd und wenig Kohlensäure eine gelbe Flüssigkeit überdestillirte, welche Nase und Augen stark afficirte. Am Ende der Destillation wird auch Carbanilamid gebildet, und als Rückstand bleibt eine schwach gefärbte, durchsichtige, harzähnliche Masse. Die Ausbeute an Destillat beträgt nicht mehr als ungefähr 10 Procent von dem angewandten Melanilbioximid, und sie ist noch geringer, wenn man nicht auf jede Weise das Hinzukommen von Wasser vermeidet. Das Destillat wird von eingemengtem Carbanilamid durch Abkühlen, Auspressen und neue Destillation gereinigt, worauf es ein farbloses, dünnflüssiges, stark riechendes Liquidum ist. Es ist schwerer als Wasser, bricht das Licht stark, kocht bei + 178°, und wurde zusammengesetzt gefunden aus:

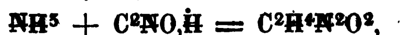
	Gefunden		Berechnet
C^{14}	69,83	70,20	70,58
H^5	4,40	4,34	4,20
N	11,92	—	11,76
O^2	—	—	13,46,

wonach es durch die Formel $C^{14}H^5NO^2$ ausgedrückt wird, welche wiederum so gedeutet werden kann, dass sie ein mit Anilin gepaartes Cyansäurehydrat ausdrückt = $C^{12}H^4,C^2NO,\dot{H}$ = *anil*$\dot{C}y\dot{H}$, und da diese Ansicht durch viele Reactions-Verhältnisse, welche dieser Körper zeigt, gerechtfertigt wird, so hat ihn Hoffmann *Anilocyansäure* genannt, wiewohl einige den cyansauren Salzen entsprechende Verbindungen davon nicht dargestellt werden konnten. Be-

handelt man die Anilocyansäure mit concentrirter Schwefelsäure, so bildet sich Sulfanilaminsäure. Gegen kaustisches Kali und Chlorwasserstoffsäure verhält sie sich völlig analog dem Cyansäurehydrat, sie entwickelt Kohlensäure, während die Elemente von Wasser gebunden werden. Aber während das Cyansäurehydrat dabei Ammoniak bildet, welches mit einem anderen Atom Cyansäurehydrat Urenoxyd-Ammoniak (Harnstoff) hervorbringt, wie die folgende Vorstellung darlegt:

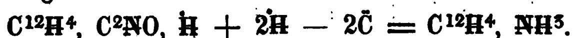


$$C^2NO,\dot{H} + 2\dot{H} - 2\ddot{C} = NH^3$$

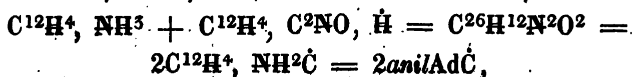


$$NH^3 + C^2NO,\dot{H} = C^2H^4N^2O^2,$$

welches letztere Glied aber auch als ein Carbamid $= 2NH^2\ddot{C} = 2Ad\ddot{C}$ betrachtet werden kann, so setzt sich die Anilocyansäure auf vollkommen analoge Weise in folgender Art um:



$$C^{12}H^4, C^2NO, \dot{H} + 2\dot{H} - 2\ddot{C} = C^{12}H^4, NH^3.$$



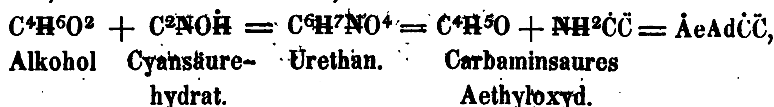
$$C^{12}H^4, NH^3 + C^{12}H^4, C^2NO, \dot{H} = C^{26}H^{12}N^2O^2 =$$
$$2C^{12}H^4, NH^2\ddot{C} = 2anilAd\ddot{C},$$

und bildet Carbanilamid. Dieselben symmetrischen Veränderungen des Cyansäurehydrats und der Anilocyansäure finden auch statt, wenn man sie mit Anilin oder mit Ammoniak behandelt, denn während das Cyansäurehydrat mit Anilin Carbamid-Carbanilid bildet, bringt die Anilocyansäure Carbanilamid hervor, und während das Cyansäurehydrat mit Ammoniak Harnstoff (Bicarbamid) bildet, bringt die Anilocyansäure Carbamid-Carbanilid [1]) hervor.

---

1) Durch Einwirkung der Anilocyansäure auf Cumidin, Toluidin und Leukolin glaubt Hoffmann Verbindungen hervorgebracht zu haben, welche in Betreff ihrer Zusammensetzung Carbanilamid-Carbocumamid, Carbanilamid-Carbotoluamid und Carbanilamid-Carboleukamid seyn würden.

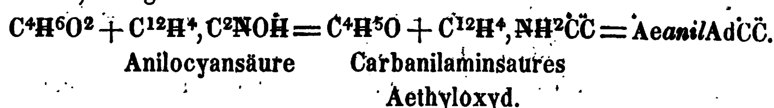
Die Anilocyansäure löst sich mit Entwickelung von Wärme in den verschiedenen Alkoholarten auf, und beim Verdunsten schiessen aus den Lösungen Krystalle an, welche zwar noch nicht völlig studirt worden sind, die aber doch solchen Aethyloxydverbindungen zu entsprechen scheinen, welche bekanntlich mit den Elementen der Cyansäure gebildet werden, nämlich auf die Weise, dass wenn



$$C^4H^6O^2 + C^2NO\dot{H} = C^6H^7NO^4 = C^4H^5O + NH^2\dot{C}\dot{C} = \dot{A}eAd\dot{C}\dot{C},$$

Alkohol Cyansäurehydrat. Urethan. Carbaminsaures Aethyloxyd.

liefert, so giebt:



$$C^4H^6O^2 + C^{12}H^4,C^2NO\dot{H} = C^4H^5O + C^{12}H^4,NH^2\dot{C}\dot{C} = \dot{A}e\mathit{anil}Ad\dot{C}\dot{C}.$$

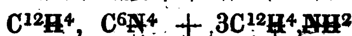
Anilocyansäure Carbanilaminsaures Aethyloxyd.

Ein entsprechendes Me*anil*AdĊĊ scheint ebenfalls zu existiren.

Melanilin beim Erhitzen.

Bevor Hoffmann glaubte, das Verhalten des Melanilbioximids in höherer Temperatur genügend erklären zu können, nahm er sich vor, das Verhalten des Melanilins bei Erhitzen zu studiren. Dabei fand er, dass dieser Körper bei + 120° bis + 130° schmilzt und Anilin abgiebt, und dass er in höherer Temperatur Ammoniak entwickelt, dass aber die Temperatur unmöglich so regulirt werden kann, dass nur Anilin erhalten wird. Der Rückstand bildet dann eine durchsichtige, schwach gefärbte Harzmasse, welche in Wasser unlöslich ist, sich aber, wiewohl schwierig in Alkohol löst, und welche mit concentrirter Schwefelsäure eine Lösung bildet, woraus sie durch Wasser wieder abgeschieden wird. Wiewohl es demnach nicht möglich war, diesen Rückstand im reinen Zustande darzustellen, so ist Hoffmann doch der An-

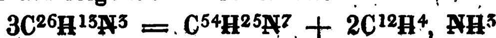
sicht, gestützt auf seine Bestimmungen des Gehalts an Kohlenstoff und Wasserstoff, so wie auf den Gewichtsverlust, welchen das Melanilin beim Erhitzen erleidet, dass die Zusammensetzung dieses Rückstandes mit der Formel $C^{54}H^{25}N^{7}$ ausgedrückt werden könnte, wonach er wiederum als ein Anilin-Mellon in Verbindung mit 3 Atomen Anilin betrachtet werden kann, nämlich als:



$$C^{12}H^{4}, C^{6}N^{4} + 3C^{12}H^{4}, NH^{2}$$

Anilin-Mellon, Anilinammoniak,

wodurch sich das Verhalten des Melanilins beim Erhitzen auf folgende Weise erklärt:



$$3C^{26}H^{15}N^{3} = C^{54}H^{25}N^{7} + 2C^{12}H^{4}, NH^{3}$$

Melanilin. Rückstand. Anilin.

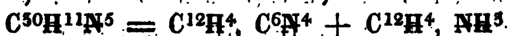
Diese Ansicht betrachtet Hoffmann als bestätigt, sowohl durch die Bildung von Mellon und Ammoniak beim Erhitzen von Melam:



$$C^{12}H^{9}N^{11} = 2C^{6}H^{4} + 3NH^{4},$$

Melam Mellon

als auch durch das Verhalten des Chlorcyanilids [1]) beim Erhitzen, indem dasselbe dabei Ammoniak entwickelt und einen nach der Formel $C^{30}H^{11}N^{5}$ zusammengesetzten Körper zurücklässt, welcher als eine Verbindung von 1 Atom Anilin-Mellon und 1 Atom Anilin [2]) betrachtet werden kann, indem



$$C^{30}H^{11}N^{5} = C^{12}H^{4}, C^{6}N^{4} + C^{12}H^{4}, NH^{3}$$

Anilin-Mellon Anilin.

Melanilbioximid beim Erhitzen.

Als Hoffmann dann den Rückstand von dem Erhitzen des Melanilbioximids analysirte, bekam er

---

1) Jahresb. XXIX, 281.

2) Einen Körper von ganz gleicher Zusammensetzung bekam Hoffmann, als er Melanilbioximid einer höheren Temperatur aussetzte.

Zahlen, welche ziemlich gut mit der Formel $C^{56}H^{23}N^{7}O^{2}$ übereinstimmten, in Folge welcher er glaubt, dass das Melanilbioximid beim Erhitzen in Kohlenoxyd, Anilocyansäure und in diesen Rückstand zerfalle, indem



$$3C^{30}H^{11}N^{5}O^{4} = 6C + 2C^{14}H^{6}NO^{2} + C^{56}H^{25}N^{7}O^{2}$$

und dass Kohlensäure und Carbanilamid bei dem Erhitzen nur secundäre Producte sind, gebildet auf Kosten der Anilocyansäure, dadurch, dass in dem ersteren Falle etwas regenerirtes Wasser mitwirkend war und in dem letzteren Falle sich 1 Atom Anilin mit den Elementen dieser Säure vereinigte, um 2 Atome Carbanilamid zu bilden.

Anilnitrile existiren nicht.

Bekanntlich erhält man durch Wegnahme von 2 oder von 4 Atomen Wasser aus neutralen oder sauren Ammoniumoxydsalzen entweder Amide, Nitrile, Aminsäuren oder Imide, und ist es geglückt, mehrere von diesen Producten darzustellen, welche auf gepaarte Ammoniakarten hindeuten. Als Hoffmann[1]) die dahin gehörigen Verbindungen des Anilins zusammenstellte, fand er, dass mehrere, sowohl Anil*amide* als auch Anil*aminsäuren* und Anil*imide* beobachtet worden sind, dass aber noch kein Anilnitril bemerkt worden war. Er versuchte daher ein solches darzustellen, und glaubte zu diesem Endzweck das Verhalten des Aniloxamids genau studiren zu müssen, um ein Aniloxnitril oder, was dasselbe ist, ein Cyananil ($C^{12}H^{4}$, NC = *anil*Cy) zu erhalten. Als er dann das Aniloxamid wiederholten Destillationen unterwarf, sublimirte sich dasselbe jedoch grösstentheils unverändert mit einer nur geringen Einmen-

1) Chem. Soc. Quat. Journ. II, 331. — Ann. der Chem. und Pharm. LXXIV, 33.

gung von ein wenig als Nebenproduct zugleich gebildeter Anilocyansäure. Als er bei der letzten Operation gleichzeitig auch wasserfreien Baryt anwandte, so entwickelte sich nur Anilin, und bei Versuchen, in welchen er das Aniloxamid über Chlorzink oder wasserfreier Phosphorsäure destillirte, fand unter Entwickelung von Kohlenoxyd und Kohlensäure eine fast vollständige Verkohlung statt, während ein wenig von einer ölartigen Flüssigkeit überdestillirte und ein Sublimat gebildet wurde. Als er endlich eben so negative Resultate bekam, indem er aus benzoesaurem Anilammoniumoxyd ein Anilbenzonitril darzustellen versuchte, und ausserdem von den Versuchen Nachricht bekam, welche Cahours ohne Resultat angestellt hatte, um ein Anilcumnitril hervorzubringen, so betrachtet er es als ziemlich erwiesen, dass Aniltrile nicht existiren können. Bei den Versuchen, sich dieses Verhalten zu erklären, wirft er die Frage auf: sind die organischen Basen, wie sie Berzelius aufgestellt hat, als gepaarte Ammoniak-Verbindungen zu betrachten, oder müssen sie nach Liebig als Amid-Verbindungen angesehen werden? Ungeachtet nun Hoffmann die Ansicht von Berzelius als durch vielfache Gründe unterstützt betrachtet, so glaubt er doch, dass die Unfähigkeit des Anilins, Nitrile zu bilden, zu den Thatsachen gehöre, welche für die Ansicht von Liebig sprechen, weil das neutrale oxalsaure Salz von dieser Base, angenommen, dass es nach der Formel $(C^{12}H^{5})H^{2}N\dot{H}\ddot{C}$ zusammengesetzt ist, und also ausserhalb der Parenthese nur 3 Doppelatome Wasserstoff enthält, nicht die Elemente von 4 Atomen Wasser abgeben kann, ohne dass der Paarling $= C^{12}H^{5}$ (Phenyl) zerstört wird.

Piperin.

Wertheim[1]) hat, zum Theil in Gesellschaft mit Rochleder, das Piperin einer genaueren Prüfung unterworfen. Nach der Elementar-Analyse von Regnault[2]), Will und Varrentrapp[3]) und Laurent[4]) hat man diese Base als nach der Formel $C^{34}H^{19}NO^{6}$ zusammengesetzt betrachtet. Aber diese Formel ist durch keine Analysen von Piperin-Verbindungen controlirt worden, welche eine constante Zusammensetzung darbieten. Denn das von Will und Varrentrapp dargestellte Platindoppelsalz war gelb und gab bei der Analyse variirende Gehalte an Platin, und die Angabe, dass das Piperin 13,05 Procent Chlorwasserstoff aufnimmt, giebt keine solche Sicherheit, um darauf das Atomgewicht des Piperins gründen zu können. Wertheim hat das Platindoppelsalz auf die Weise bereitet, dass er eine concentrirte Lösung von einem mehrere Male umkrystallisirten Piperin in Alkohol mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure und darauf mit einer ebenfalls concentrirten Lösung von Platinchlorid in Alkohol versetzte. Beim freiwilligen Verdunsten schoss das Doppelsalz in grossen dunkel orangerothen Krystallen an, welche mit kaltem absoluten Alkohol gewaschen wurden. Durch Wasser werden diese Krystalle zersetzt. Bei der Analyse gaben sie folgende Resultate:

	Gefunden				Berechnet	
					Wertheim	$C^{70}H^{38}N^{2}O^{10}Cl + PtCl^{2}$
C^{70}	54,61	54,40	54,53	—	54,46	54,405
H^{38}	5,48	5,40	5,26	5,05	4,93	5,052
Pt	12,69	12,68	12,75	12,78	12,79	12,764
N^{2}	3,53	—	—	—	3,68	3,627
Cl^{5}	13,41	—	—	—	13,77	13,782
O^{10}	10,37	—	—	—	10,37	20,370

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 58.
2) Jahresbericht XVIII, 546.
3) Das. XXII, 450.
4) Das. XXVIII, 281.

wonach Wertheim die Formel $C^{70}H^{38}N^{2}O^{10}Cl + PtCl^{2} = C^{70}H^{54}NAmCl + PtCl^{2}$ vorschlägt, und die Zusammensetzung Piperins selbst in folgender Art berechnet:

	Berechnet		Berechnet
C^{70}	74,29	C^{70}	74,205
H^{57}	6,55	H^{57}	6,713
N^{2}	5,01	N^{2}	4,947
O^{10}	14,15	O^{10}	14,135

wonach er die Formel $C^{70}H^{54}NO^{10} + NH^{3}$ dafür aufstellt, welche auch mit der Annahme, dass das freie und krystallisirte Piperin 2 Atome Wasser enthält und also durch die Formel $C^{70}H^{57}N^{2}O^{10} + \dot{H}$ ausgedrückt wird, sehr wohl mit den Resultaten der Analysen von Laurent übereinstimmt, während Regnault's Analysen nach dem sichererem Atomgewicht für Kohlenstoff, welches erst später festgestellt worden, umgerechnet werden müssen. Inzwischen scheint es, dass Wertheim bei seinen Analysen einen gar zu grossen Ueberschuss an Wasserstoff erhalten habe, wenn man ihn mit dem vergleicht, welchen die Formel voraussetzt, und ich habe mir daher erlaubt, sowohl für das Platindoppelsalz als auch für das wasserfreie Piperin die berechneten Zusammensetzungen hinzuzufügen, welche meiner Ansicht nach besser mit den gefundenen Werthen übereinstimmen. Wiewohl nun nach meiner Ansicht die richtige Formel für das wasserfreie Piperin = $C^{70}H^{38}N^{2}O^{10}$ seyn würde, so will ich doch im Folgenden die Formeln von Wertheim anwenden, welche, wie man sieht, leicht in die anderen umgeändert werden können, wenn man ihnen 1 Aequivalent Wasserstoff zufügt.

Vermischt man Piperin mit der 3—4fachen Ge-

wichtsmenge Natron-Kalk und setzt man das Gemenge in einer Retorte einer Temperatur von + 150° bis + 160° aus, so destillirt eine farblose ölartige Flüssigkeit über, welche mit Ausnahme der Eigenschaft, nach einiger Zeit Eiweiss zu coaguliren, mit der von Anderson in Steinkohlenöl entdeckten Base, dem Picolin = $C^{12}H^7N$, so übereinstimmt, dass Wertheim sie als damit identisch betrachtet, was er denn auch durch die Analyse des Platindoppelsalzes von der so gebildeten Base bestätigte. Nach der Abdestillation des Picolins ist in der Retorte noch eine zimmetbraune Masse zurück, und behandelt man diese mit vielem Wasser, so zieht dieses überschüssiges Kali aus, und dann kann mit Alkohol noch vorhandenes Piperin ausgezogen werden. Kocht man den Rückstand nun mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure, um den Kalk auszuziehen, so bekommt man eine harzähnliche Masse, die man in Alkohol löst, durch mit etwas Salzsäure versetztes Wasser daraus wieder niederschlägt, dann auswäscht und bei + 100° trocknet. Sie ist nun ein blassgelbes, grobes Pulver, welches beim Reiben sehr elektrisch wird, und welches bei der Analyse zusammengesetzt gefunden wurde aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{128}	73,56	74,17	74,02
H^{67}	7,00	6,86	6,45
N^3	4,08	4,08	4,09
O^{20}	15,36	14,89	15,44

Die Formel $C^{128}H^{67}N^3O^{20}$ hat Wertheim auf indirectem Wege bestimmt, indem sie = 2 Atome Piperin — 1 Atom Picolin ist, wie die folgende Vorstellung darlegt:



$$2C^{70}H^{37}N^2O^{10} - C^{12}H^7N = C^{128}H^{67}N^3O^{20}.$$

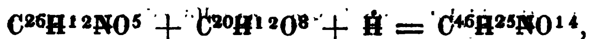
Nach dieser Ansicht aber würde das Piperin ein gepaartes Picolin seyn = $C^{58}H^{50}NO^{10}$, $C^{12}H^{7}N$ = *pip,pic*Ak.

Da aber die also bei + 150 — 160° behandelte Masse als eine Verbindung angesehen werden konnte, welche noch Picolin enthielt, so suchte Wertheim dieses Picolin durch weiteres Erhitzen auszutreiben, um dadurch das Paarungsglied $C^{58}H^{50}NO^{10}$ zu isoliren, aber dieses glückte nicht, indem sich mit dem Picolin zugleich auch Ammoniak entwickelte, als die Masse bis zu + 200° erhitzt wurde, und als er dann den Rückstand mit Wasser behandelte, so bekam er eine alkalische Lösung, worin Chlorwasserstoff gelbe Flocken ausfällte, welche ein Stickstoff-freier Körper waren, der bei der Analyse zusammengesetzt gefunden wurde aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{58}	71,41	71,45
H^{27}	5,65	5,54
O^{14}	22,04	23,01

was mit der Formel $C^{58}H^{27}O^{14}$ übereinstimmt, und also ausweist, dass dieser Körper auf Kosten des gesuchten Paarlings = $C^{58}H^{50}NO^{10}$ dadurch gebildet worden ist, dass 1 Atom Ammoniak daraus ausgetreten ist, und dafür 4 Atome Sauerstoff aufgenommen worden sind.

Narkotin, Narcogenin. Nachdem Wertheim in dem Körper $C^{58}H^{50}NO^{10}$ den Gehalt an 1 Atom Wasser angenommen hatte, wodurch die Formel für das Piperin = $C^{58}H^{29}NO^{9}$, $\dot{H}C^{12}H^{7}N$ werden würde, stellt er einige Betrachtungen über das wechselseitige Verhältniss zwischen Narkotin, Cotarnin und Narcogenin an, woraus folgen würde, dass Narkotin ein mit Wasser und dem Körper $C^{20}H^{12}O^{8}$ gepaartes Cotarnin sey, indem



$C^{26}H^{12}NO^5 + C^{20}H^{12}O^8 + \dot{H} = C^{46}H^{25}NO^{14}$,

Cotarnin Narkotin

während Narcogenin ein mit Wasser und demselben Körper $= C^{20}H^{12}O^8$ gepaartes Cotarnin seyn würde, aber mit 2 Atomen sowohl von Wasser als auch von Cotarnin, indem:



$2C^{26}H^{12}NO^5 + C^{20}H^{12}O^8 + 2\dot{H} = C^{72}H^{38}N^2O^{20}$

Cotarnin Narcogenin.

Furfurin, überchlorsaures. Ueberchlorsaures Furfurin krystallisirt nach Bödecker[1]) in langen, dünnen, glänzenden Prismen, schmeckt unangenehm bitter, löst sich leicht in Wasser und Alkohol. Es ist nach der Formel *fur*ÄmĈl + 2Ḣ zusammengesetzt, wird schon bei + 60° undurchsichtig, und schmilzt bei + 150° bis + 160° zu einer klaren Masse, die dann in stärkerer Hitze explodirt. Dieses Salz ist von Dauber[2]) in krystallographischer Hinsicht genauer untersucht worden.

Nitromesidin. Maule[3]) hat auf die Weise ein neues organisches Alkali dargestellt, dass er eine Lösung von Dinitromesitilol mit Schwefelwasserstoff behandelte. Dieses Dinitromesitilol ist ein von Hoffmann entdeckter Körper, worüber ich weiter unten das Nähere anführen werde. Vermischt man die Flüssigkeit nach vollendeter Einwirkung mit Chlorwasserstoffsäure, so kann man aus der dann von Schwefel abfiltrirten Lösung durch Ammoniak eine Base ausfällen, welche dadurch gereinigt wird, dass man sie wiederholt in Chlorwasserstoffsäure auflöst und durch Ammoniak wieder ausfällt, und nun mehrere Male mit Alkohol umkrystalli-

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXXI, 63.

2) Das. S. 67.

3) Chem. Soc. Q. Journ. II, 116. — Ann. der Chem. u. Pharm. LXXI, 137.

sirt. Sie bildet dann lange, nadelförmige, goldgelbe Krystalle. Diese Base ist *Nitromesidin* genannt worden. Sie schmilzt schon unter + 100°, verflüchtigt sich bei + 100° ohne sich zu zersetzen, und verbrennt mit blauer Flamme. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether aber wenig in Wasser, was sich aber doch davon gelb färbt, und ihre Lösungen schmecken bitter. Nach den Analysen sowohl der freien Base als auch ihres salzsauren Salzes und des Platindoppelsalzes davon hat sie sich mit dem Nitrocumidin [1]) als völlig gleich zusammengesetzt heraus gestellt, so dass sie der Formel $C^{18}H^{12}N^{2}O^{4} = C^{18}H^{9}O\ddot{N}Ak$ = *nimes*Ak entspricht.

Das Nitromesidin löst sich leicht in Säuren und bildet damit krystallisirbare Salze, die aber stets sauer reagiren, sich leicht in Alkohol lösen, und durch Wasser leicht zersetzt werden.

Nitromesidin-Chlorammonium, *nimes*AmCl, krystallisirt in farblosen Nadeln.

Nitromesidinammonium-Platinchlorid, *nimes*AmCl + $PtCl^2$, setzt sich in gelben Krystallen ab, wenn man gesättigte Lösungen von beiden Salzen vermischt und das Gemisch erkalten lässt. Man reinigt es dann durch Umkrystallisiren mit Alkohol.

Schwefelsaures Nitromesidin-Ammoniumoxyd bildet weisse seideglänzende Krystalle.

Salpetersaures Nitromesidin-Ammoniumoxyd entwickelt rothe Dämpfe, wenn man es mit einem Ueberschuss von Salpetersäure verdunstet.

Phosphorsaures Nitromesidin - Ammoniumoxyd $(nimes\dot{A}m)^{3}\dddot{P}$, gab bei der Analyse dieser Formel entsprechende Resultate. Es krystallisirt in orangegelben Blättern. Ein saures phosphorsaures Salz,

1) Jahresbericht XXIX, 334.

welches nur 1 Atom Base enthält, scheint ebenfalls zu existiren.

Das Verhalten gegen Brom unterscheidet das Nitromesidin am meisten von Nitrocumidin. Denn während das Nitrocumidin beim Behandeln mit Brom einen festen krystallinischen Körper hervorbringt, bildet das Nitromesidin mit Brom eine dunkle ölartige Flüssigkeit. Behandelt man das Nitromesidin in einer Lösung in Alkohol mit Chlor, so bildet sich eine feste fleischfarbige Masse, die sich in siedendem Aether auflöst und sich daraus beim Erkalten wieder niederschlägt.

Das Trinitromesitilol wird durch Schwefelwasserstoff nur schwierig reducirt, und es bringt dann einen Körper hervor, der ebenfalls basische Eigenschaft besitzt.

Laurent und Chancel[1]) haben nun genauere Angaben über die Bereitungsweise und Eigenschaften des organischen Alkali's mitgetheilt, welches sie *Flavin* genannt haben. Kocht man das Destillat, welches bei der trocknen Destillation vom benzoesaurem Kalk erhalten wird, nachdem jedoch daraus sowohl Benzin als auch die zuletzt übergehenden Destillations-Producte entfernt worden sind, einige Stunden lang mit rauchender Salpetersäure, so scheidet sich dann auf Zusatz von Wasser ein gelbes dickes Oel ab, welches beim Erkalten zum Theil flüssig bleibt und zum Theil zu einer weichen harzähnlichen Masse erstarrt. Behandelt man diese abgeschiedene Masse, nachdem die Salpetersäure davon abgegossen worden ist, mit Alkohol und etwas Aether, so löst sie sich fast vollständig darin auf und die Flüssigkeit verwandelt sich in einigen Tagen in eine Krystallmasse, welche aus mehreren Stoffen besteht, deren Tren- Flavin.

1) Revue scientif. XXXIV, 115.

nung von einander den Verff. nicht glückte. Behandelt man dagegen diese Masse mit einem Gemisch von Ammoniumsulfhydrat, Aether und Alkohol, so löst sie sich auf, und in Zeit von 24 Stunden setzen sich Krystallnadeln von dem Alkali daraus ab, welches den Namen Flavin bekommen hat. Nach dem Waschen wird dasselbe dadurch gereinigt, dass man es wiederholt in Chlorwasserstoffsäure auflöst und durch Ammoniak daraus wieder niederschlägt, und dass man es dann mit Alkohol umkrystallisirt.

Das Flavin krystallisirt in farblosen oder schwach gelb gefärbten Nadeln, ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether, gibt beim Erhitzen mit Alkali ein Oel, welches in Säure löslich ist, und daher basische Eigenschaften besitzt. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{18}	73,1	73,58
H^{6}	5,9	5,66
N	13,5	13,01
O	—	7,75,

welches Resultat mit der Formel $C^{18}H^{6}NO = C^{18}H^{5}ONH^{5}$ = *flav*Ak übereinstimmt, aber Laurent und Chancel nehmen darin die doppelte Anzahl von Atomen der Grundstoffe = $C^{26}H^{12}N^{2}O^{2}$ an. Vergleicht man es mit dem Carbanilamid (S. 308) so enthält es dieselbe Anzahl von Atomen der Elemente, aber es unterscheidet sich davon dadurch, dass dieselben in ungleicher Art gruppirt sind. Seine Bildung aus Binitrobenzophenon (S. 193) wird auf folgende Weise erklärt:

1) Jahresb. XXIX, 336.



$C^{26}H^{8}N^{2}O^{10} + 12HS = 2C^{18}H^{6}NO + 8\dot{H} + 12S.$
Binitrobenzo-
phenon.

Flavin-Chlorammonium löst sich leicht in Wasser und krystallisirt in langen Blättern, löst sich weniger leicht in Alkohol, wird beim Erhitzen zersetzt mit Zurücklassung von Kohle und Bildung eines weissen Sublimats.

Flavinchlorammonium - Platinchlorid, *flav*AmCl + PtCl², ist das einzige Salz, welches analysirt wurde, und worin sie 31,4 Procent Platin fanden, während die Rechnung 31,43 Procent giebt.

Indem Chancel [1] den Umstand hervorhebt, dass Harnstoff auf die Weise hinzugekommen angesehen werden könne, dass aus 2 Atomen kohlensaurem Ammoniumoxyd 4 At. Wasser ausgetreten wären = $2NH^{4}\dot{C} - 4\dot{H} = C^{2}H^{4}N^{2}O^{2} = C^{2}HNO^{2}Ak =$ *ur*Ak, glaubt er, dass das Flavin ein Anilin-Harnstoff sey, indem seine Bildung in einer damit vollkommen analogen Gestalt aufgestellt werden könne, nämlich = $2C^{12}H^{4},NH^{4}\dot{C} - 4\dot{H} = C^{26}H^{12}N^{2}O^{2} =$ *anilur*Ak.

Abgesehen von der Reaction des Flavins, durch welche wenigstens noch keine Abscheidung von Anilin dargelegt worden ist, würde sich diese Base, selbst wenn man das höhere Atomgewicht $C^{26}H^{12}N^{2}O^{2}$, anstatt $C^{18}H^{6}NO$, als das richtige dafür einräumen wollte, doch noch wesentlich von der Base unterscheiden, welche wir S. 311 kennen gelernt und Anilurammoniak genannt haben, weil, wenn diese letztere durch die Formel $C^{10}H^{4}C^{2}HNO^{2},NH^{5} =$ *anilur*Ak ausgedrückt wird, das Flavin der Formel

---

1) Revue scientif. XXXIV. 162.

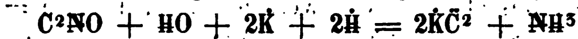
$(C^{12}H^{4})^{2}C^{2}HNO^{2},NH^{3}$ = *anil²urAk* entspricht, und also ein Bianilurammoniak seyn würde.

Crotonin.

Weppen[1]) behauptet, dass die Base, welche Brandes in dem Samen von Croton Tiglium gefunden zu haben angiebt, und welche derselbe *Crotonin* genannt hat, nicht existire, und dass die Krystalle, in welchen Brandes sie erhalten haben wollte, nur eine Talkerdeseife gewesen sey, welche alkalisch reagirt habe.

Neue von Wurtz und Hoffmann dargestellte Alcaloide.

Durch ein genaues Studium der alphacyansauren (cyansauren W.)[2]) und der betacyansauren (cyanursauren) Verbindungen von Aethyloxyd, Methyloxyd und anderen Aetherarten hat Wurtz[3]) mehrere neue Alkaloide entdeckt, welche alle eine solche Zusammensetzung haben, wie sie bereits in der organischen Natur dafür bekannt ist, d. h. sie sind Ammoniak, gepaart mit einem organischen Körper. In Bezug auf ihre Bildungsweise, nämlich durch Einwirkung von kaustischem Kali unter Zersetzung von Wasser nach folgenden Vorstellungen:



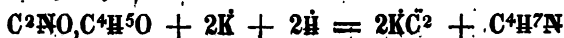
$C^{2}NO + HO + 2\dot{K} + 2\dot{H} = 2\dot{K}\ddot{C}^{2} + NH^{3}$

Cyansäurehydrat



$C^{2}NO,C^{2}H^{3}O + 2\dot{K} + 2\dot{H} = 2\dot{K}\ddot{C} + C^{2}H^{5}N$

Cyansaures Methyloxyd — Methylamin



$C^{2}NO,C^{4}H^{5}O + 2\dot{K} + 2\dot{H} = 2\dot{K}\ddot{C}^{2} + C^{4}H^{7}N$

Cyansaures Aethyloxyd. — Aethylamin.

nannte Wurtz dieselben im Anfange Methylamid, Aethylamid u. s. w., welche Namen er jedoch später

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 254.

2) Jahresb. XXIX, 471.

3) Compt. rend. XXVIII, 223, 323. XXIX, 169, 186, 203

in Methylamin, Aethylamin u. s. w. veränderte. Er scheint sie als Amide zu betrachten, indem er das Ammoniak selbst für ein Amid von Wasserstoff = H,NH^2 hält.

Bei der Berichterstattung von Wurtz's Entdeckungen hat Dumas[1]) diese Verbindungen als Ammoniakarten betrachtet, in welchen aber verschiedene Atome von C^2H^2, oder nC^2H^2, mit Ammoniak gepaart sind. Er bemerkt dabei, dass wenn die Elemente von 1 Atom $\dot{H}$ zu nC^2H^2, oder noch allgemeiner zu nC^mH^{m-b} hinzugelegt würden, verschiedene Aetherarten entständen, dass mit 2 Atomen $\dot{H}$ zu nC^mH^{m-b} Alkoholarten gebildet würden, dass wenn 2 Atome Sauerstoff zu nC^mH^{m-b} hinzugelegt würden, solche Verbindungen daraus hervorgingen, welche Aehnlichkeit mit Bittermandelöl, Zimmetöl, Aldehyd u. s. w. hätten, dass mit 4 Atomen Sauerstoff und nC^mH^{m-b} Säuren hervorgebracht würden, und dass, wenn sich NH^5 mit nC^mH^{m-b} vereinige, Körper von basischen Eigenschaften hervorgerufen würden. Indem er die Namen für die letzteren Verbindungen mit der Silbe *ak* endigt, stellt er folgende Körper als dahin gehörig auf:

Ammoniak	NH^5
Methyliak	$NH^5 + C^2H^2$
Aethyliak	$NH^5 + 2C^2H^2$
Butyriak	$NH^5 + 4C^2H^2$
Amyliak	$NH^5 + 5C^2H^2$
Nikotin	$NH^5 + C^{10}H^4$
Anilin	$NH^5 + C^{12}H^4$
Pikolin	$NH^5 + C^{12}H^4$

1) Compt. rend. XXIX, 203.

Toluidin	$NH^3 + C^{14}H^6$	
Coniin	$NH^3 + C^{16}H^{12}$	
Cumidin	$NH^3 + C^{18}H^{10}$	
Leukolin	$NH^3 + C^{18}H^4$	

Hoffmann[1]) hat eine andere Vorstellung davon zu geben gesucht, welche darin besteht, dass wenn Cyansäurehydrat = C^2HNO^2 oder $C^2NO + \dot{H}$ mit 1 Atom NH^3 die Bildung von Harnstoff veranlasst, und man nun betrachtet das:

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXXIV, 29.

Cyansaure Methyloxyd = $C^2NO + C^2H^3O$ als eine Methylocyansäure = $C^2HNO^2(C^2H^2)$
Cyansaure Aethyloxyd = $C^2NO + C^4H^5O$ — — Aethylocyansäure = $C^2HNO^2(C^4H^4)$
Cyansaure Amyloxyd = $C^2NO + C^{10}H^{11}O$ — — Amylocyansäure = $C^2HNO^2(C^{10}H^{10})$
Cyansaure Phenyloxyd = $C^2NO + C^{12}H^5O$ — — Anilocyansäure = $C^2HNO^2(C^{12}H^4)$
so bildet das Ammoniak, NH^3, mit der

Methylocyansäure einen Methylo-Harnstoff = $C^2H^4N^2O^2(C^2H^4)$
Aethylocyansäure — Aethylo-Harnstoff = $C^2H^4N^2O^2(C^4H^4)$
Amylocyansäure — Amylo-Harnstoff = $C^2H^4N^2O^2(C^{10}H^{10})$
Anilocyansäure — Anilo-Harnstoff = $C^2H^4N^2O^2(C^{12}H^4)$
(Carbamid-Carbanilid).

Wenn 2 Atome Cyansäure-Hydrat mit 2 Atomen Wasser unter Abscheidung von 2 Atomen Kohlensäure den Harnstoff = $H^2N,CO + H^2N,CO$ bilden, welcher auch als ein Carbamid betrachtet werden kann, so bildet sich unter einerlei Umständen aus der:

Methylocyansäure ein Methylocarbamid = $H^2N,CO(C^2H^2)$
Aethylocyansäure — Aethylocarbamid = $H^2N,CO(C^4H^4)$
Amylocyansäure — Amylocarbamid = $H^2NCO(C^{10}H^{10})$
Anilocyansäure — Anilocarbamid = $H^2N,CO(C^{12}H^4)$,
(Carbanilid, Phenylocarbamid)

und endlich, wenn das Cyansäurehydrat unter dem Einflusse von Alkalien 2 Atome Wasser aufnimmt, so entsteht unter gleichen Verhältnissen aus der

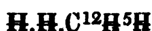
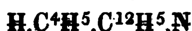
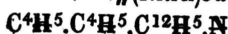
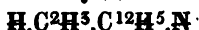
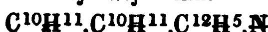
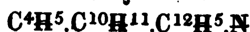
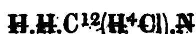
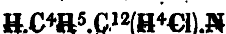
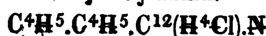
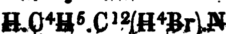
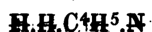
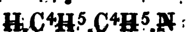
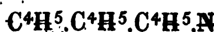
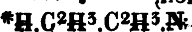
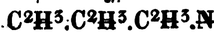
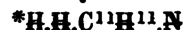
Methylocyansäure ein Methylammoniak = $NH^3(C^2H^2)$, Methylamin
Aethylocyansäure — Aethylammoniak = $NH^3(C^4H^4)$, Aethylamin
Amylocyansäure — Amylammoniak = $NH^3(C^{20}H^{10})$, Amylamin
Anilocyansäure — Phenylammoniak = $NH^3(C^{12}H^4)$, Phenylamin (Anilin).

Da ich inzwischen während des Drucks dieses Jahresberichts Kenntniss von einem Auszuge [1]) über gewisse später von Hoffmann mitgetheilte Ansichten hierüber erhalten habe, so benutze ich diese Gelegenheit, eine kurze Darstellung derselben schon hier hinzuzufügen. Nachdem Hoffmann gefunden hatte, dass man durch Einwirkung von Ammoniak, Anilin, Nitronilanin u. s. w. auf die Brom- und Jodverbindungen der Aetherradicale Methyl, Aethyl, Amyl u. s. w. 1, 2 und 3 Aequivalente Wasserstoff durch 1, 2 und 3 Atome der Aetherradicale substituiren kann, und dass, wenn die von ihm entdeckten Basen mit gewissen der früher bekannt gewordenen zusammengestellt werden, man sie sich als Amidbasen, Imidbasen und Nitrilbasen, (Stickstoffbasen) vorstellen kann, so denkt er sich nun das Ammoniak, in Gestalt von

---

1) Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie u. s. w. von Liebig, Kopp etc. für 1849. S. 396. — Die ausführlichere Original-Abhandlung steht im Phil. Transact. of the Roy. Soc. of London for the year 1850.

$H.H.H.N$, als Grundtypus, und er theilt sie nun auf folgende Weise ein:

Amidbasen.	*Imidbasen.*	*Stickstoff*(Nitril)*basen.*
 $H.H.C^{12}H^5H$	 $H.C^4H^5.C^{12}H^5.N$	 $C^4H^5.C^4H^5.C^{12}H^5.N$
Anilin.	Aethylamin.	Diäthylamin.
	 $H.C^2H^3.C^{12}H^5.N$	 $C^2H^3.C^4H^5.C^{12}H^5.N$
	Methylamin.	Methyläthylanilin.
	 $H.C^{10}H^{11}.C^{12}H^5N$	 $C^{10}H^{11}.C^{10}H^{11}.C^{12}H^5.N$
	Amylanilin.	Diamylanilin.
		 $C^4H^5.C^{10}H^{11}.C^{12}H^5.N$
		Aethylamylanilin.
 $H.H.C^{12}(H^4Cl).N$	 $H.C^4H^5.C^{12}(H^4Cl).N$	 $C^4H^5.C^4H^5.C^{12}(H^4Cl).N$
Chloranilin.	Aethylchloranilin.	Diäthylchloranilin.
 $H.H.C^{12}(H^4Br).N$	 $H.C^4H^5.C^{12}(H^4Br).N$	
Bromanilin.	Aethylbromanilin.	
 $H.H.C^4H^5.N$	 $H.C^4H^5.C^4H^5.N$	 $C^4H^5.C^4H^5.C^4H^5.N$
Aethylamin.	Diäthylamin.	Triäthylamin.
 $*H.H.C^2H^3.N$ [1])	 $*H.C^2H^3.C^2H^3.N$	 $C^2H^3.C^2H^3.C^2H^3.N$
Methylamin.	Dimethylamin.	Trimethylamin.
 $*H.H.C^{11}H^{11}.N$		
Amylamin.		

Indem ich für mein Theil mit der, bereits schon vor mehreren Jahren von Berzelius aufgestellten Ansicht übereinstimme, nach welcher alle organischen Alcaloide als gepaarte Ammoniak-Verbindungen betrachtet werden, so kann ich die von Dumas angewandte Endigung *ak* nur billigen. Die Endigung *in* ist zwar bis jetzt diesen Basen beigelegt worden; aber da man die Namen so vieler eigenthümlicher,

1) Die mit Sternen bezeichneten Körper sind von mir hinzugefügt worden.

oft noch wenig erforschter und meistens indifferenter Körper, welche dem Thier- und Pflanzenreiche angehören, ebenfalls mit der Silbe *in* endigt, da man ferner im Allgemeinen darin überein gekommen zu seyn scheint, dass die Alkalinität der organischen Basen mit der des Ammoniaks im Zusammenhang steht, mag man dasselbe dann als das Amid von Wasserstoff betrachten oder nicht, und da es sich immer mehr als wichtig herausstellt, dass man sich, wenn gerade nicht gewaltsam, so doch allmälig und in dem Maasse, wie die Erforschungen specieller Fälle fortschreiten, gewisse kurze und bereits schon angenommene Endigungen verschafft und diese dann strenge festhält, um dadurch eine zweckmässige und von dem Bedürfnisse so sehr beanspruchte rationelle Nomenklatur für die Verbindungen höherer Ordnungen zu bilden, welche immer mehr entdeckt, erforscht und gebildet werden, und deren Prototype ursprünglich in der organischen Natur erkannt wurden, so scheint es mir, dass diese Endigung *ak*, wenn überhaupt einmal, jetzt eingeführt werden müsse, insbesondere da die Erfahrungen von Wurtz und Hoffmann uns eine fast völlige Gewissheit darbieten, dass von jetzt an eine ausserordentlich grosse Anzahl von ähnlichen Basen auf künstlichem Wege wird dargestellt werden können. Ferner: Sowohl Wurtz als auch Dumas und Hoffmann bedienen sich der Anfangs-Silben Methyl, Aethyl u. s. w., wahrscheinlich um damit die Körper zu bezeichnen, welche der Bereitung der davon abhängigen Basen zu Grunde liegen. Ich will dieses Princip für die Aufstellung der Benennungen allerdings durchaus nicht aus der Wissenschaft verweisen, welches sich ausserdem bisher in vielen Fällen von grossem Nutzen gezeigt

hat; aber ich glaube auch nicht, dass man so strenge daran festhalten müsse, dass man dadurch noch wesentlichere Zwecke der wissenschaftlichen Nomenklatur stört. Die Namen Methyl, Aethyl u. s. w. können nämlich nur in solchen Fällen vertheidigt werden, wo es bewiesen werden kann, dass die Verbindungen C^2H^3, C^4H^5 u. s. w. als solche in die mit diesen Anfangs-Silben bezeichneten Basen wirklich eintreten, was sich aber, — selbst wenn man die Frage nur von einer theoretischen Seite betrachtet — nur dann behaupten lässt, wenn man mit Hoffmann Amid-, Imid- und Stickstoffbasen annimmt. Dass aber diese Annahme fehlerhaft ist, erkennt man nicht bloss aus der unwahrscheinlichen Annahme, nach welcher das Ammoniak ein Wasserstoffamid seyn soll, und aus dem Umstande, dass man aus diesen Verbindungen noch nicht Methyl, Aethyl u. s. w., weder in isolirter Gestalt noch in Form der ihnen entsprechenden Aether- oder Alkoholarten, hat wiederherstellen können, sondern auch aus dem Hypothetischen darin, dass man in mehreren Fällen, wie z. B. bei Hoffmann's Aethylamin und Dimethylamin, nicht entscheiden kann, ob sie zu der Klasse der Amidbasen oder zu der der Imidbasen gehören, indem diese beiden Amine eine gleiche Zusammensetzung haben. Das letztere kann auch von Dumas' Butyriak und Hoffmanns Diäthylamin gesagt werden. Fügt man nun noch hinzu, dass eine solche Nomenklatur dasselbe bedeuten würde, als wenn man sich ganz und gar in die Arme der Substitutions-Theorie werfen wollte, die lange Zeit vergebens gesucht hat, sich als ein Gesetz geltend zu machen, welche aber schön seyn würde, wenn sie nur mit dem Anspruch hervorgetreten wäre, um als Vorstel-

lungslehre zu gelten, und dass Verbindungen mit basischen Eigenschaften, deren Zusammensetzung durch die Formeln $C^2H^3 . NH^3$ = meAk und $C^4H^5 . NH^4$ = aeAk u. s. w. ausgedrückt wird, wahrscheinlich in Zukunft entdeckt werden dürften, so müssen wir auch gegenwärtig keine Benennungsweise annehmen, welche ohne Widerrede in Zukunft grosse Unbequemlichkeit herbeiführen kann. Indem ich mir Elayl, entweder als solches oder in seinen polymerischen Modificationen, als in die hier in Rede stehenden Basen eintretend vorstelle, und indem ich mir dasselbe als nach verschiedenen Atomverhältnissen darin mit Ammoniak gepaart denke, so habe ich es gewagt, rationellere Namen und Formeln dafür vorzuschlagen. Wenn C^2H^2, sowohl in der Aussprache als auch in den Formeln mit *El* ausgedrückt wird, so sind sie:

Methylamin	= C^2H^5N	= *el*Ak	= Elammoniak
Aethylamin Dimethylamin	= C^4H^7N	= *el*²Ak	= Bielammoniak
Trimethylamin Methyläthylamin	= C^6H^9N	= *el*³Ak	= Trielammoniak
Diäthylamin Butyramin	= $C^8H^{11}N$	= *el*⁴Ak	= Quadrelammoniak
Amylamin Methyldiäthylamin	= $C^{10}H^{13}N$	= el⁵Ak	= Quientelammoniak
Triäthylamin Methylamylamin	= $C^{12}H^{15}N$	= *el*⁶Ak	= Sexelammoniak.

Gleichwie das Ammoniak sich mit Elayl oder mit den polymerischen Modificationen davon paaren kann, so paart es sich auch mit dem Anilammoniak (Anilin). Wendet man für diese Verbindungen dieselbe Nomenklatur an, und bezeichnet man $C^{12}H^4$ mit *anil*, so werden sie ausgemacht von:

Methylanilin	= $C^{14}H^{9}N$	= *elanil*Ak	= Elanilammoniak (Toluidin)
Aethylanilin	= $C^{16}H^{11}N$	= *el²anil*Ak	= Bielanilammoniak
Methyläthylanilin [1]	= $C^{18}H^{13}N$	= *el³anil*Ak	= Trielanilammoniak (Cumidin)
Diäthylanilin	= $C^{20}H^{15}N$	= *el⁴anil*Ak	= Quadrelanilammoniak
Amylanilin	= $C^{22}H^{17}N$	= *el⁵anil*Ak	= Quintelanilammoniak
Methylamylanilin [2]	= $C^{24}H^{19}N$	= *el⁶anil*Ak	= Sextelanilammoniak
Aethylamylanilin	= $C^{26}H^{21}N$	= *el⁷anil*Ak	= Septelanilammoniak
Diamylanilin	= $C^{32}H^{27}N$	= *el¹⁰anil*Ak	= Decelanilammoniak.

Im Toluidin und Cumidin erblicken wir hier Beispiele von Verbindungen, welche nicht allein dieselbe procentische Zusammensetzung, sondern auch dasselbe Atomgewicht haben, wie die auf künstlichem Wege durch Behandlung von Aetherarten hervorgebrachten. Aber damit ist jedoch keineswegs gesagt, dass sie identisch sind, sondern sie können nur als isomerische Verbindungen betrachtet werden. Hoffmann versichert auch, dass Toluidin in seinen Eigenschaften ganz verschieden sey von Elanilammoniak, weshalb es wohl möglich seyn dürfte, dass es einen eignen Kohlenwasserstoff = $C^{13}H^{6}$ als mit dem Ammoniak gepaart enthalte. — Ich muss hier hinzufügen, dass es keinesweges meine Meinung ist, dass der Kohlenwasserstoff in seinen Verbindungen stets in Gestalt von Elayl = $C^{2}H^{2}$ eingehe, sondern ich halte es für sehr wohl möglich, dass darin ein anderer damit polymerischer Kohlenwasserstoff =

1) Diese Verbindung kann nach Hoffmann's Theorie nicht als Trimethylanilin, sondern nur als Methyläthylanilin existiren.

2) Diese Verbindung kann nach Hoffmanns Theorie ebenfalls nicht als ein Triäthylanilin, sondern nur als Methylamylanilin existiren.

$C^{20}H^{20}$ enthalten seyn kann. Sollte inzwischen dieses Princip für die Nomenklatur und Beziehungsweise von anderen Chemikern gebilligt werden, so wird es immer leicht seyn, in den Benennungen die Veränderungen zu machen, welche in Zukunft weitere Aufklärungen veranlassen. Denn wenn wir vor allen anderen dahin gelangen, mit völliger Sicherheit angeben zu können, dass ein Kohlenwasserstoff C^2H^2, C^4H^4, C^6H^6 existirt, und anderseits zu erforschen vermögen, welcher von denselben in einer Base mit dem Ammoniak gepaart vorhanden ist, so wird es nur erforderlich, in den gepaarten Ammoniakarten die Benennungen Biel, Triel u. s. w. gegen andere zu vertauschen, wobei ich als Beispiel nur anführen will, dass wenn es bewiesen werden könnte, dass der Kohlenwasserstoff Paraffin sich in ungleichen Verhältnissen mit Ammoniak in der Art zu paaren im Stande wäre, dass das letztere seine basischen Eigenschaften beibehält, so werden die Namen der neuen Alkalien: Paraffammoniak, Biparaffammoniak u. s. w.

Elammoniak, Methylamin.

Elammoniak oder *Methylamin* wird in Gestalt eines Gases erhalten, wenn man ein Gemisch von trocknem Chlorammonium und der doppelten Gewichtsmenge kaustischem Kalk erhitzt, und das Gas über Quecksilber aufsammelt, nachdem man es über kaustischem Kali getrocknet hat. Dieses Gas ist nicht beständig, sondern es condensirt sich bei 0° zu eieinem dünnflüssigen Liquidum, welches dem Ammoniak ähnlich riecht. Das specif. Gewicht des Gases wurde bei + 25° bestimmt und = 1,13 gefunden, während das berechnete = 1,075 ist. Ein Volum Wasser von + 12° nimmt 1040 Volumen von dem Gas auf, und bei + 25° nur 959 Volumen. Gleichwie Ammoniakgas wird auch dieses Gas von Kohle ab-

sorbirt. Es raucht und bildet Nebel, wenn es mit Chlorwasserstoffsäuregas in Berührung kommt. Es färbt geröthetes Lackmuspapier wieder blau, vereinigt sich mit seinem gleichen Volum Chlorwasserstoffsäuregas und mit seinem halben Volum Kohlensäuregas, verbrennt mit blassgelber Flamme und unterscheidet sich dadurch von Ammoniak. Zufolge eudiometrischer Analysen des Gases hat sich dasselbe als nach der Formel $C^2H^5N = C^2H^2,NH^3 = el$Ak zusammengesetzt herausgestellt. Beim Erhitzen mit Kalium bildet das Gas Cyankalium unter Entwickelung von Wasserstoffgas.

Eine Lösung von Elammoniak riecht eben so wie das Gas und besitzt einen brennenden kaustischen Geschmack. Die Lösung bildet mit Jod eine farblose Flüssigkeit, welche Jodelammonium enthält, während ein granatrothes Pulver abgeschieden wird, welches dem Jodstickstoff entspricht. Die Lösung fällt die Salze von Talkerde, Thonerde, Mangan, Eisen, Wismuth, Chrom, Uran, Zinn, Blei und Quecksilber. Zinksalze werden ebenfalls dadurch gefällt und der Niederschlag löst sich in einem grossen Uebermaass des Fällungsmittels wieder auf. Kupfersalze werden gefällt und der Niederschlag löst sich im überschüssigen Elammoniak mit himmelblauer Farbe wieder auf. Die Salze von Cadmium, Nickel und Kobalt werden gefällt, aber die Niederschläge im Uebermaass nicht wieder aufgelöst. Salpetersaures Silberoxyd wird gefällt und durch einen Ueberschuss von Elammoniak wieder aufgelöst, und überlässt man dann diese Lösung der freiwilligen Verdunstung, so scheidet sich ein schwarzer Körper daraus ab, welcher aber nicht, weder durch einen Schlag noch durch Erhitzen, explodirt. Auch Chlorsilber wird von Elammoniak aufgelöst.

Chlorelammonium wird erhalten, wenn man betacyansaures (cyanursaures) Methyloxyd mit einem Ueberschuss von Kali kocht, das dabei weggehende Gas in Wasser aufsammelt, diese Flüssigkeit dann mit Chlorwasserstoffsäure sättigt und verdunstet, wobei es dann in dünnen glänzenden Blättern anschiesst, welche Wurtz bei der Analyse zusammengesetzt fand aus:

	Gefunden	Berechnet
C^2	17,4	17,7
H^6	8,7	8,8
Cl	52,2	52,5
N	21,7	21,5,

was der Formel C^2H^2,NH^4Cl = *el*AmCl entspricht. Es löst sich leicht in Alkohol.

Elammonium-Platinchlorid, *el*AmCl + $PtCl^2$, bildet goldgelbe Blätter, löst sich in warmem Wasser und wurde bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Berechnet
C^2	5,3	5,0
H^6	2,8	2,5
Cl^3	44,4	44,9
Pt	41,4	41,5
N	—	6,1.

Salpetersaures Elammoniumoxyd bildet durchsichtige Prismen, die sich in Alkohol auflösen.

Bielammoniak. Aethylamin. *Bielammoniak* oder *Aethylamin* wird nach Wurtz durch Destillation von Chlorbielammonium mit Kalk erhalten. Es bildet ein farbloses dünnflüssiges Liquidum, kocht bei + 18°, riecht ammoniakalisch, und ist sehr kaustisch. Es raucht in Berührung mit Chlorwasserstoffsäure, zischt wenn man es mit Chlorwasserstoffsäure übergiesst, und verbrennt mit blauer

Flamme. Es lässt sich mit Wasser nach allen Verhältnissen mischen, und diese Lösung verhält sich gegen Lösungen von Salzen eben so wie die des Elammoniaks, sie löst jedoch Kupferoxyd weniger leicht auf, als die des letzteren. Setzt man das Bielammoniak zu oxalsaurem Aethyloxyd, so entsteht eine Trübung, indem sich unter Bildung von Alkohol feine Krystalle absetzen, welche Oxbielamid = $el^2Ad\dot{C}$ sind. Die Formel des Bielammoniaks = $C^4H^7N = (C^2H^2)^2NH^3$ hat Wurtz durch eine eudiometrische Analyse bestätigt.

Hoffmann hat gefunden, dass wasserhaltiges Ammoniak in der Kälte nur langsam auf Bromäthyl einwirkt, dass aber die Einwirkung weit heftiger ist, wenn man mit Ammoniakgas gesättigten Alkohol anwendet. In dem letzteren Falle scheidet sich binnen 24 Stunden Bromammonium ab, während Brombiäthylammonium und freie Base in der Flüssigkeit gebildet enthalten sind. Erhitzt man concentrirtes Ammoniak mit einem Ueberschuss an Bromäthyl in einem 2 Fuss langen Rohr bis zum Schmelzen, so erhält man ebenfalls Brombielammonium, denn $NH^3 + C^4H^5Br = C^4H^8NBr = (C^2H^2)^2NH^4Br$, woraus dann nachher das Bielammoniak durch Destillation mit Kali erhalten werden kann.

Chlorbielammonium, $el^2Am\dot{C}l$, wird nach Wurtz erhalten, wenn man alphacyansaures (cyansaures) oder auch betacyansaures (cyanursaures) Aethyloxyd mit Kali behandelt. Es löst sich mit Leichtigkeit in Alkohol auf und krystallisirt daraus in Nadeln. Es schmilzt unter + 100° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Bei der Analyse fand es Wurtz zusammengesetzt aus:

	Gefunden		Berechnet
C^4	28,9	29,4	29,4
H^8	9,9	9,9	9,8
Cl	43,7	—	43,6
N	17,5	—	17,2.

Bielammonium-Platinochlorid, $el^2AmCl + PtCl^2$, bildet goldgelbe Blätter, die sich in Wasser auflösen und von Wurtz bei der Analyse zusammengesetzt gefunden wurden aus:

	Gefunden	Berechnet
C^4	9,5	9,5
H^8	3,2	3,2
Cl^5	42,0	42,4
N	—	5,7
Pt	39,0	39,2

Quadrelammoniak, Diäthylamin.

Behandelt man das Bielammoniak mit einem Ueberschuss von Bromäthyl auf dieselbe Weise, wie bei der Bereitung von Bielammoniak angeführt worden ist, so erhält man nach Hoffmann in einigen Stunden Bromquadrelammonium (bromwasserstoffsaures Diäthylamin Hoffm.) welches sich aus der gelben Lösung in Nadeln absetzt. Bei der Destillation dieses Salzes mit Kali geht Quadrelammoniak über, welches eine flüchtige, brennbare, sehr alkalische und in Wasser sehr leicht lösliche Flüssigkeit ist [1]). Zufolge der Analyse des in orangerothen Körnern krystallisirten Platindoppelsalzes hat Hoffmann die Base der Formel $C^8H^{11}N = el^4Ak$ entsprechend zusammengesetzt gefunhen.

Quintelammoniak, Amylamin, Valeramin.

Quintelammonik (Amylamin oder, wie Wurtz es nennt, *Valeramin)* bildet sich nach Wurtz zugleich

1) Gerhardt nennt diese Base Butyramin und glaubt, dass Andersons Petinin dieselbe Base sey.

mit kohlensaurem Kali, wenn man cyansaures Amyloxyd im Sieden mit Kali zersetzt. Diese Base destillirt dann zugleich mit Wasser über. Wird dieses Destillat mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt, die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Kalk zersetzt, so scheidet sich das Quintelammoniak ab. Es ist ein flüssiges Liquidum, schmeckt scharf bitter, riecht ammoniakalisch, löst sich in Wasser und diese Lösung fällt Kupfersalze und löst den Niederschlag im zugesetzten Ueberschuss mit blauer Farbe wieder auf. Die Base löst auch Chlorsilber auf.

Chlorquintelammonium, el^5AmCl, krystallisirt in weissen, fettig anzufühlenden Blättern. Dieses Salz ist nicht zerfliesslich, löst sich aber in Wasser und in Alkohol, und wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{10}	48,2	48,5
H^{14}	11,4	11,3
Cl	28,3	28,7
N	—	11,5.

Quintelammonium-Platinchlorid, el^5AmCl + $PtCl^2$, ist ziemlich löslich in Wasser und schiesst daraus in goldgelben Blättern an. In Spiritus ist es weniger auflöslich. Bei der Analyse fand es **Wurtz** zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Berechnet
Pt	32,6	32,9
Cl^3	36,0	36,5
C^{10}	20,4	20,5
H^{14}	—	5,3
N	4,8	4,8

Sexelammoniak, Triäthylamin.

Kocht man eine concentrirte Lösung von Quadrelammoniak mit Bromäthyl, so schiessen aus der Flüssigkeit beim Erkalten lange Krystallnadeln an, welche

Bromsexelammonium (Bromwasserstoffsaures Triäthylamin Hoffm.) sind, und woraus die Base dann durch Destillation mit Kali abgeschieden werden kann. Dieses Sexelammoniak ist ein farbloses dünnflüssiges, alkalisches, sehr flüchtiges und brennbares Liquidum, welches sich nicht so leicht, wie die vorhergehenden Basen in Wasser auflöst. Bei der Analyse des in grossen, regelmässigen, orangerothen, rhombischen Krystallen angeschossenen Platindoppelsalzes davon bekam Hoffmann Resultate, welche der Formel $C^{12}H^{15}N = (C^2H^2)^6NH^3 = el^6Ak$ entsprechen.

Durch Behandlung des Sexelammoniaks mit Bromäthyl bilden sich nach Hoffmann weisse durchsichtige Körner, aber derselbe hat diese nicht weiter untersucht. Hoffmann hält es nicht für unwahrscheinlich, dass sich Phosphorwasserstoff und Arsenikwasserstoff gegen die Verbindungen von Chlor, Jod und Brom mit Aether-Radicalen ähnlich wie Ammoniak verhalten dürften, und er vermuthet, dass Thenard's [1]) Phosphor-haltiges Alkaloid $= C^6H^9P$ nichts anderes als eine hiermit verwandte Verbindung sey, welche nach der hier angewandten Bezeichnungsweise $= (CH)^6PH^3$ seyn würde.

Elanilammoniak, Methylanilin. Erhitzt man Anilin mit Bromäthyl im Ueberschuss, so erhält man nach Hoffmann eine krystallinische Masse, welche *Brommelanilammonium* ist, und wendet man Jodmethyl anstatt Brommethyl an, so erhitzt sich das Gemisch so heftig, dass es ins Sieden kommt. Zersetzt man dann die gebildete Brom- oder Jodverbindung mit Kali und rectificirt man darauf die abgeschiedene Base über Kalihydrat, so erhält man *Elanilammoniak* (Methylanilin Hoffm.). Diese Base

1) Jahresb. XXVIII, 313.

ist eine durchsichtige, bei + 192° siedende Flüssigkeit, die durch Chlorkalk blau gefärbt wird, wiewohl schwächer als Anilin. Sie besitzt einen eigenthümlichen, von Anilin verschiedenen Geruch, und ist in Folge der Bestimmung des Gehalts an Platin in dem Platindoppelsalz derselben von Hoffmann so zusammengesetzt, dass sie der Formel $C^{14}H^{9}N = C^{2}H^{2}, C^{12}H^{4}, NH^{3}$ = *elanil*Ak entspricht.

Bielanilammoniak, Aethylanilin.

Erwärmt man das Anilin mit einem Ueberschuss von Bromäthyl, so bekommt man platte, vierseitige Tafeln von *Brombielammonium*, und wendet man Anilin im Ueberschuss an, so bleibt *Bielanilammoniak* in der Lösung zurück, während Bromanilammonium in prismatischen Krystallen anschiesst. Aus der Bromverbindung wird das Bielanilammoniak durch Kali abgeschieden und durch Rectification über Kalihydrat gereinigt. Diese Base, welche Hoffmann Aethylanilin nennt, bildet eine farblose Flüssigkeit, welche stark das Licht bricht, und welche sich durch den Zutritt der Luft und des Lichts bald braun färbt. Sie riecht ähnlich wie Anilin, kocht bei + 204°, hat bei + 18° ein specifisches Gewicht von 0,954, färbt sich durch Chlorkalk nicht violett, wie dieses mit Anilin der Fall ist, aber ihre sauren Lösungen färben Tannenspäne gelb. Sie entzündet sich, wenn man sie mit trockner Chromsäure vermischt. Ihre Formel ist $C^{16}H^{11}N = (C^{2}H^{2})^{2}C^{12}H^{4}, NH^{3}$ = *el²anil*Ak. Ihre Salze sind leicht löslich und aus Wasser schwieriger krystallisirt zu erhalten als aus Alkohol.

Bielanilammonium, *el²anil*AmCl, krystallisirt in regelmässigen Tafeln, die sich bei gelinder Erwärmung zu glänzenden Nadeln sublimiren, während sie durch rasches Erhitzen in Anilin und Bromäthyl zersetzt werden.

Bielanilammonium-Platinchlorid, *el²anil*AmCl + PtCl², löst sich leichter als das Anilammonium-Platinsalz, und krystallisirt in langen gelben Nadeln.

Gold- und Quecksilberchlorid geben mit der Base gelbe, öläbnliche Niederschläge, die sich leicht zersetzen.

Brom bildet mit der Base zwei krystallinische Verbindungen, von denen die eine basische Eigenschaften besitzt, während die andere indifferent ist.

Cyanbielanilammoniak, Cyanäthylanilin. Leitet man Cyangas in die Lösung der Base in Alkohol, so setzen sich nachher kurze, gelbe Prismen daraus ab, welche Hoffmann so zusammengesetzt betrachtet, dass sie durch die Formel $Cy(C^2H^2)^2, C^{12}H^4,NH^5$ = *cy,el²anil*Ak ausgedrückt werden können, d. h. dass sie ein *Cyanbielammoniak* sind, was er aber Cyanäthylanilin nennt.

Chlorcyan wird von Bielanilammoniak mit Entwickelung von Wärme aufgenommen, während ein harzähnliches Gemisch von einem neutralen Oel und der Chlorverbindung einer flüchtigen öläbnlichen Verbindung gebildet wird.

Mit Chlorkohlenoxyd bildet das Bielanilammoniak eine flüssige Verbindung, welche aber noch nicht genauer untersucht worden ist.

Trielanilammoniak, Methyläthylanilin. Erwärmt man ein Gemenge von Jodmethyl und Bielanilammoniak eine längere Zeit bei + 100°, so bekommt man eine krystallinische Verbindung, die eine eigenthümliche Base enthält, das *Trielanilammoniak*, welche aber Hoffmann Methyläthylanilin nennt. Diese Base reagirt nicht auf Chlorkalk. Ihre Salze sind so leichtlöslich, dass sie kaum krystallisirt erhalten werden können; selbst das Platindoppelsalz bildet ein gelbes Oel. Hoffmann nimmt die darin

vorhandene Base als nach der Formel $C^{18}H^{15}N$ = = $(C^2H^2)^2, C^{12}H^4, NH^3$ *el³anil*Ak zusammengesetzt an.

Behandelt man das Bielanilammoniak längere Zeit in der Wärme mit einem Ueberschuss von Bromäthyl, so setzen sich nach Hoffmann vierseitige Tafeln daraus ab, welche *Bromquadrelanilammonium* (bromwasserstoffsaures Diäthylanilin Hoffm.) sind. Wird die Base daraus eben so abgeschieden, wie die vorhergehenden, so erhält man das *Quadrelanilammoniak* in Gestalt einer Flüssigheit, welche bei + 213°,5 kocht, und bei + 18° ein specifisches Gewicht von 0,939 hat. Sie verändert sich nicht in der Luft, und verhält sich gegen Chlorkalk und Tannenspäne eben so, wie das Bielanilammoniak. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{20}H^{15}N$ = $(C^2H^2)^4, C^{12}H^4, NH^3$ = *el⁴anil*Ak. Quadrelanilammoniak, Diäthylanilin.

*Bromquadrelanilammonium, el⁴anil*AmBr, sublimirt sich beim gelinden Erwärmen unverändert, aber beim raschen Erhitzen zersetzt es sich in Bromäthyl und in Bielanilammoniak.

Das *Platindoppelsalz* ist nicht so leicht löslich, wie das entsprechende Bielanilammonium-Doppelsalz. Hoffmann giebt an, dass sich das Quadrelanilammoniak durch Einwirkung von Bromäthyl nicht weiter verändere.

Erhitzt man Anilin mit einem Ueberschuss von Bromamyl, so bekommt man *Bromquintelanilammonium* (bromwasserstoffsaures Amylanilin Hoffm.). Die aus diesem Salz abgeschiedene Base, das *Quintelanilammoniak* ist eine farblose und bei gewöhnlicher Lufttemperatur angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei + 258° kocht. Die Salze, welche von dieser Base heim Behandeln mit Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Oxalsäure gebildet werden, sind ziem- Quintelanilammoniak, Amylanilin.

lich schwer löslich, und fühlen sich fettig an. In warmem Wasser schmelzen sie zu einem Oel. Das Platindoppelsalz ist gelb und salbenartig. Die Zusammensetzung der Base selbst ist = $C^{22}H^{17}N$ = *el*^{5}*anil*Ak.

Septelanilammoniak, Amyläthylanilin. Durch Einwirkung von Quintelanilammoniak auf Bromäthyl oder durch die Einwirkung von Bromamyl auf Bielanilammoniak wird ein Salz gebildet, dessen Base das *Septelanilammoniak* (Amyläthylanilin Hoffm.) ist. Sie bildet eine farblose, ölähnliche Flüssigkeit, welche bei + 262° kocht. Die Salze, welche durch Behandlung der Base mit Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure gebildet werden, krystallisiren leicht, und das Platindoppelsalz bildet eine orangegelbe, krystallinische Masse. Bromseptelanilammonium wird beim Erhitzen zersetzt in Bielanilammoniak und Bromamyl. Die Zusammensetzungsformel der Base ist = $C^{26}H^{21}N$ = *el*^{7}*anil*Ak.

Decelanilammoniak, Diamylanilin. Behandelt man das Quintelanilammoniak eine längere Zeit in der Wärme mit Bromamyl, und scheidet man aus der dabei gebildeten Verbindung die Base ab, so ist diese das *Decelanilammoniak* (Diamylanilin Hoffm.). Sie bildet eine Flüssigkeit, welche bei + 275° — 280° kocht. Ihre Salze sind schwer löslich und ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{32}H^{27}N$ = *el*^{10}*anil*Ak.

Bielchloranil-Ammoniak. Aethylchloranilin. Löst man Chloranilin = $C^{12}H^{6}ClN$ = *anil*$_{Cl}$Ak in Bromaethyl auf, so bildet sich ein Salz, aus welchem eine Base abgeschieden werden kann, welche das *Bielchloranilammoniak* (Aethylchloranilin Hoffm.) ist = $C^{16}H^{10}ClN$ = *el*^{2}*anil*$_{Cl}$Ak. Sie bildet ein gelbes Oel. Erhitzt man sie 2 Tage lang bis zu + 100° mit Bromäthyl, so kann man dadurch eine neue Base darstellen, das *Quadrelchloranilammoniak* (Diä-

thylchloranilin Hoffm.), welches nach der Formel $el^{4}anil\mathrm{Cl}Ak$ zusammengesetzt ist. Diese beiden Basen erstarren nicht in der Kälte, riechen nach Anis und bilden leichtlösliche Salze.

Das Bromanilin soll sich gegen Bromäthyl in ähnlicher Art verhalten.

Bielnitronilaninammoniak, Aethylnitranilin.

Wird Nitronilamin (Nitranilin) mit Bromaethyl behandelt, so erfolgt die Einwirkung schon bei gewöhnlicher Temperatur, wiewohl vollständiger in der Siedhitze, und dabei bildet sich dann Bromnitronilaninammonium, welches sich in grossen blassgelben Krystallen abscheidet. Zersetzt man dieses durch Alkalien, so erhält man eine Base, welche das *Bielnitronilaninammoniak* (Aethylnitranilin Hoffm.) ist. Sie bildet ein braunes Oel, was aber nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt, und ist nach der Formel $C^{16}H^{10}N^{2}O^{4} = el^{2}niniAk$ zusammengesetzt. Sie löst sich leicht in Aether und Alkohol, aber schwieriger in siedendem Wasser, woraus sie beim Erkalten in sternförmig gruppirten Krystallen wieder anschiesst. Ihre Salze lösen sich eben so leicht auf, wie die entsprechenden Nitranilaninsalze.

Darstellung der Basen durch Destillation, Fäulniss, Kochen mit Alkalien u. s. w.

Stenhouse [1]) hat einige Verhältnisse vorgelegt um damit zu zeigen, dass die durch Kunst dargestellten Basen von stickstoffhaltigen Bestandtheilen der Pflanzen herrühren. Gleichwie die stickstoffhaltigen Körper in der Steinkohle von der Vegetation herstammen müssen, welche in der Vorzeit die Quelle für diese Kohle war, und gleichwie diese stickstoffhaltigen Körper zur Bildung der organischen Basen die Veranlassung waren, welche nach der Destillation der Steinkohle in dem Steinkohlentheer enthal-

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 198. LXXII, 86.

ten sind, eben so, stellt sich Stenhouse vor, müssen auch bei der Destillation anderer stickstoffhaltiger Pflanzenstoffe organische Basen gebildet werden. Zu diesem Endzweck unterwarf er die Samen von Phaseolus communis der trocknen Destillation in einem 3 Fuss hohen und 8 Zoll im Durchmesser haltenden Cylinder von Gusseisen. Die durch einen Kühlapparat condensirten Destillations-Producte waren sehr alkalisch, weshalb sie mit Chlorwasserstoffsäure versetzt wurden, welche den Theer abschied. Die Flüssigkeit wurde dann erhitzt, um Aceton, Holzalkohol u. s. w. auszutreiben, und hierauf mit Thierkohle entfärbt. Wurde sie nun mit Soda oder Kalk destillirt, so gingen Ammoniak und flüchtige Basen über, welche letzteren zum Theil in der ammoniakalischen Flüssigkeit aufgelöst waren und zum Theil sich als eine Oelschicht oben auf derselben ansammelten. Die Oelschicht wurde mittelst einer Pipette abgenommen, in Salzsäure gelöst, die Lösung von ungelöstem neutralen Oel befreit, und mit kohlensaurem Natron destillirt. Das dabei übergehende Oel wurde mehrere Male auf dieselbe Weise behandelt, und zuletzt mit starker Kalilauge und Kalihydrat von Ammoniak und Wasser befreit. Das auf diese Weise dargestellte ölartige alkalische Product wurde nun der Destillation unterworfen, wobei es sich als ein Gemisch von mehreren Körpern herausstellte, deren Siedepunkte zwischen + 108° und + 220 lagen, und welche dadurch von einander getrennt werden konnten, dass die bei verschiedenen Siedepunkten übergegangenen und für sich aufgesammelten Portionen wiederholten fractionirten Rectificationen unterworfen wurden. Die verschiedenen gereinigten Basen sind alle farblose Oele, welche stark das Licht

brechen, leichter als Wasser sind, und einen eigenthümlichen, stinkenden, aromatischen Geruch besitzen. Die in niedrigerer Temperatur überdestillirten Basen lösen sich leicht in Wasser und leichter, wie die, welche in höheren Temperaturen destilliren. Sie reagiren alle stark auf Curcumapapier, so wie auch auf geröthetes Lackmuspapier. Sie bilden mit Säure krystallisirbare Verbindungen, und mit den Chloriden von Platin, Gold und Quecksilber krystallinische Doppelsalze. Sie fällen die Salze von Eisen und von Kupferoxyd und lösen das ausgefällte Kupferoxyd im Uebermass wieder auf. Durch Salpetersäure und Chlorkalk werden sie in Harze verwandelt. Anilin konnte darunter nicht entdeckt werden. Die Base, welche zwischen + 150 bis + 160° überdestillirte, wurde nach der Reinigung zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{10}	74,60	74,78	74,98
H^{6}	8,18	7,77	7,49
N (Verlust)	—	—	17,53

welches Resultat der Formel $C^{10}H^{6}N = C^{10}H^{3},NH^{3}$ entspricht. Die Lösung desselben in Chlorwasserstoffsäure krystallisirt beim Verdunsten in Prismen, gleichwie auch die Salze desselben von Schwefelsäure und Salpetersäure. Das Platindoppelsalz krystallisirt in kleinen, gelben, vierseitigen Prismen aus seiner Lösung in Wasser. Bei 2 Analysen wurden darin 34,72 und 34,60 Procent Platin gefunden, was mit der Formel $C^{10}H^{3}AmCl + PtCl^{2}$ übereinstimmt, indem diese 34,50 Procent Platin voraussetzt. — Diese Base löst sich in 6 bis 7 Theilen Wasser, verändert sich nicht in einem verschlossenen dunklen Gefässe, und verbrennt mit russender Flamme.

Aus den Bestimmungen der Gehalte an Kohlenstoff und Wasserstoff in den Basen, deren Siedepunkte b) zwischen + 160 — 165°, c) 165 — 170 und d) 200 — 210° lagen, und welche folgende Resultate gaben:

	b	c	d
Kohlenstoff	74,08	75,42	75,63
Wasserstoff	8,06	8,52	8,73

ersieht man, dass sie in Betreff ihrer Zusammensetzung nicht sehr von einander abweichen.

Stenhouse giebt an, dass man für die Bereitung der Basen die gepressten Oelkuchen der Bohnen anwenden könne, wiewohl man dann aber keine so grosse Ausbeute erhalte, was er daraus erklärt, dass in einem solchen Falle eine höhere Temperatur erforderlich werde, wodurch wieder ein Theil der Basen in Ammoniak und in andere Producte zersetzt würde. Durch Destillation von Weizen, Torf und Pteris aquilina als ganze Pflanze hat Stenhouse ebenfalls flüchtige Basen erhalten, aber dagegen nicht durch Destillation von Holz, welchen letzteren Umstand er in so fern von geologischer Bedeutung betrachtet, als man daraus den Schluss würde ziehen können, dass die Steinkohlenlager nicht auf Kosten von vorweltlichen Wäldern, sondern vielmehr aus versenkten Torfmooren gebildet worden seyen.

Ausserdem hat Stenhouse gefunden, dass organische Basen auch gebildet werden, wenn man Bohnen, Fleisch und Lycopodium mit einer starken alkalischen Lauge, so wie auch wenn man die Bohnen mit Schwefelsäure kocht. Bei der Destillation von Guano mit Kalk bekam Stenhouse ebenfalls flüchtige Basen. Durch Versuche mit Fleisch hat er ferner gefunden, dass sich organische Basen auch bei der Fäulniss bilden.

Mit Ausnahme der vorhin angeführten hat Stenhouse noch keine quantitative Bestimmungen mit den Basen angestellt, welche unter allen diesen verschiedenen Umständen gebildet werden; inzwischen glaubt er bemerkt zu haben, dass verschiedene rohe Materialien auch sehr verschiedene Basen liefern.

Reactions-Verhältnisse der Alkaloide.

Riegel[1]) hat eine grosse Anzahl von Reactions-Versuchen mit verschiedenen Alkaloiden angestellt, nämlich mit Strychnin, Santonin, Brucin, Chinin, Chinidin, Morphin, Narkotin, Thebain, Narcein, Porphyroxin, Sanguinarin, Veratrin, Aconitin, Atropin, Digitalin und Berberin, woraus sich jedoch nur schwierig ein Auszug machen lässt.

Indifferente Stoffe. Zucker, Ausziehung desselben.

Melsens[2]) hat eine ausführliche Abhandlung über die Methode herausgegeben, um Zucker aus Zuckerrohr und aus Rüben darzustellen. Dabei hat er zu zeigen gesucht, dass bei dieser Operation schwefligsaure Kalkerde mit Vortheil angewandt werden kann, um alle Gährungsstoffe zu zerstören und zu entfernen, ohne bemerkbar auf den in der Lösung vorhandenen Rohrzucker einzuwirken, so fern nur das Kochen der Zuckerabkochung mit dem Kalksalz kürzere Zeit und die Verdunstung nachher in einer niedrigeren Temperatur geschieht. Bei Operationen im Grossen soll ausserdem mit Anwendung dieser Reinigungsmethode eine weit grössere Ausbeute an Zucker erhalten werden, als dieses nach anderen Methoden der Fall ist. In rein wissenschaftlicher Beziehung habe ich keinen Nutzen in Melsens' Abhandlung finden können.

Sthamer[3]) hat gezeigt, dass der Saft, welcher

1) Archiv der Pharm. LVIII, 274.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XXVII, 273.
3) Archiv der Pharm. LIX, 151.

aus den Blumen von Rhododendron ponticum hervorsickert, Rohrzucker enthält.

Zuckerprobe. Die von Barreswill[1]) angegebene Methode, um den Gehalt an Zucker in einer Lösung quantitativ zu bestimmen, ist von Schwartz[2]) und Fehling[3]) genauer bearbeitet worden. Da Fehling gezeigt hat, dass die von Schwartz angegebenen Proportionen zwischen den Bestandtheilen des Reactionsmittels dadurch Fehler bei solchen Bestimmungen veranlassen können, dass sich Kupferoxydul sowohl im Sonnenlichte wie im Tageslichte daraus absetzt, besonders während des Kochens, so will ich hier nur Fehling's Verfahren anführen. Durch vorläufige Versuche überzeugte sich Fehling, dass die Gegenwart von Pektin, Gerbstoff und Schleim keinen bemerkbaren Einfluss auf die quantitative Bestimmung des Zuckergehalts nach seiner Methode ausübt. Ein mit Bleiessig ausgefällter Traubensaft gab denselben Gehalt an Zucker, wie vor dieser Fällung, wogegen ein damit ausgefällter Saft von Aepfeln einen geringeren Gehalt an Zucker herausstellte, wie vor dieser Fällung mit Bleiessig. Die mitgetheilte Methode besteht nur darin, dass man 40 Grammen krystallisirtes schwefelsaures Kupferoxyd in 160 Grammen Wasser auflöst, die Flüssigkeit mit einer Lösung von 160 Grammen neutralem weinsauren Kali in wenig Wasser vermischt, dann 600 bis 700 Grammen kaustischer Natronlauge von 1,12 specifischem Gewicht hinzusetzt, und die ganze Mischung mit so vielem Wasser verdünnt, dass ihr ganzes Volum 1154,4 Cubic

1) Jahresb. XXVI, 599.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 54.
3) Das. LXXII, 406.

Centimeter bei + 15° umfasst. Durch Versuche fand Fehling, dass 1 Atom Traubenzucker = $C^{12}H^{12}O^{12}$ gerade 10 Atome Kupferoxyd zu Oxydul reducirt, so dass also 1 Liter von der angeführten Probeflüssigkeit 5 Grammen Traubenzucker zur Reduction des Kupferoxyds-Gehalts erfordert, und 10 Cubic Centimeter von der Kupferlösung entsprechen 0,05 Grammen Traubenzucker. Wenn nun eine Zuckerprobe vorgenommen werden soll, so verdünnt man die Zuckerflüssigkeit mit so vielem Wasser, dass sie niemals mehr als höchstens 1 Procent Zucker enthält. Anderseits verdünnt man 10 Cub. Centimeter von der Kupferlösung mit 4 Cub. Centimeter Wasser, erhitzt zum Kochen und setzt so lange von der Zuckerlösung hinzu, als noch Kupfer reducirt wird. Je näher man dem Punkt kommt, bei welchem alles Kupfer reducirt ist, desto reichlicher und desto röther ist der Niederschlag, und desto rascher setzt er sich ab. Enthält das Filtrat noch Zucker, so besitzt es eine gelbliche Farbe.

Soll auf diese Weise Rohrzucker quantitativ bestimmt werden, so muss er vorher durch Kochen mit Schwefelsäure oder Weinsäure in Traubenzucker verwandelt werden, und das dazu nöthige Kochen muss so lange fortgesetzt werden, bis die Verwandlung vollständig stattgefunden hat, was immer mehrere Stunden lang dauern kann. Dasselbe muss geschehen, wenn man Stärke auf dieselbe Weise bestimmen will, 100 Theile Traubenzucker = $C^{12}H^{12}O^{12}$ entsprechen 95 Theilen Rohrzucker = $C^{12}H^{11}O^{11}$ und 90 Theilen Stärke = $C^{12}H^{10}O^{10}$.

Dubrunfaut[1]) hat seine Untersuchungen über

1) Compt. rend. XXIX, 51.

die Zuckerarten fortgesetzt, worüber schon eine kurze Mittheilung in einem vorhergehenden Jahresberichte [1]) enthalten ist. Er giebt an, die Ueberzeugung gewonnen zu haben, dass mehrere von den bis jetzt für einfache chemische Verbindungen angesehenen Zuckerarten nicht dieser Annahme entsprechen, sondern dass sie aus zwei Zuckerarten zusammengesetzt seyen, welche ein entgegengesetztes Verhalten gegen polarisirtes Licht zeigen. Für diese Behauptung hat er zwar noch nicht die genaueren Einzelheiten seiner Versuche vorgelegt, aber als Resultate davon führt er an: dass der durch schwache Säuren oder durch Hefe verwandelte Rohrzucker zwei Zuckerarten enthalte, von denen die eine die gewöhnliche krystallisirte Glucose (Traubenzucker) sey, deren Zusammensetzung nach dem Trocknen = $C^{12}H^{12}O^{12}$ ist, während die andere nicht krystallisire, aber doch nach dem Trocknen bei + 110° dieselbe Zusammensetzung habe, und bei der Gährung auch dieselbe Quantität Kohlensäure entwickele und dieselbe Quantität Alkohol bilde, wie die Glucose. Bei derselben Temperatur und unter im Uebrigen gleichen Umständen dreht dieser Zucker die Polarisationsebene 4 Mal so stark nach Links wie der verwandte Zucker; er giebt mit Kalk eine wenig lösliche und in mikroscopischen, prismatischen Nadeln krystallisirende Verbindung, welche 6 Atome Kalk auf 1 Atom Zucker enthält, und diese Verbindung verändert sich durch Wasser, besonders unter dem Einflusse der Luft und der Wärme, während der Zucker verwandelt wird. Diese flüssige Zuckerart ist identisch mit dem Zucker, welchen Bouchardat [2]) aus Inulin, aber nicht rein dargestellt hat.

1) Jahresbericht XXVIII, 327.
2) Das. XXVIII, 324.

Frischer Honig enthält, besonders in seinen flüssigen Theile veränderliche Quantitäten von Rohrzucker, aber dieser Zucker verschwindet allmälig, veranlasst durch einen in dem Honig vorhandenen natürlichen Hefestoff. Der Geruch des Honigs rührt von gewissen Körpern her, welche während seiner Alkohol-Gährung gebildet werden. Im Gegensatz zu dem, was bei gewöhnlicher Gährung mit gewöhnlicher Brauerhefe stattfindet, so wird der aufgelöste Theil des Zuckers erst durch diese Gährungsoperation zersetzt. Ausser Rohrzucker und Fruchtzucker enthält der Honig Glucose oder einem anderen Zucker, welcher die Polarisations-Ebene des Lichts nach Rechts dreht, und diese Zuckerart ist immer in dem Theil enthalten, welchen man der Alkohol-Gährung bis zu einem solchen Grade unterworfen hat, dass die Rotation bedeutend nach Rechts übergegangen ist. — Die Glucose-Concretionen, welche in Trauben vorkommen, und welche bei der circulären Polarisation die Ebene nach Rechts drehen, rühren nicht, wie man geglaubt hat, davon her, dass der Traubenzucker eine Umsetzung erlitten habe, dessen ihm eigenthümliche Rotation nach Rechts stattfindet, sondern sie sind dadurch gebildet worden, dass der unkrystallisirbare Zucker durch eine langsame Gährung verschwunden ist, hervorgerufen durch die Einwirkung und den Einfluss gewisser Insekten.

Soubeiran [1]) hat sich ebenfalls mit der Untersuchung des Honigs beschäftigt, und er theilt als Resultate derselben mit, dass der Honig 3 Zuckerarten enthalte, nämlich 1) Glucose, 2) einen Zucker, der die Polarisations-Ebene nach Rechts dreht, und wel- Honig.

1) Compt. rend. XXVIII, 774.

cher durch Säuren umgewandelt werden kann, und 3) einen Zucker, welcher diese Ebene doppelt so stark nach Links dreht, wie der andere nach Rechts. Der flüssige Theil des Honigs geht mit der Zeit nicht in einen krystallisirten über, und er ist in vieler Hinsicht dem durch Säuren verwandelten Rohrzucker ähnlich, wovon er sich jedoch nicht allein dadurch unterscheidet, dass er unfähig ist zu krystallisiren, sondern auch durch sein fast doppelt so grosses Rotationsvermögen.

Mannazucker, neue Art davon.

Anderson[1]) hat Nachrichten über eine neue Mannazuckerart mitgetheilt, welche bei einer gewissen Vegetationsperiode von den Blättern der im glücklichen Australien wachsenden Eucalyptus dumosa abgesondert wird. Die hier in Rede stehende Zuckerart, welche aus ihrer Lösung in Alkohol beim Verdunsten nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann, scheint dieselbe zu seyn, wie der unkrystallisirbare Zucker, welcher in gewissen Früchten enthalten ist. Mit Hefe geht er bald in Weingährung über. So wie dieser Zucker im Handel vorkommt, enthält er 49,06 Procent Zucker (ein wenig Harz mit inbegriffen), 13,80 Procent Inulin, 12,04 Procent Cellulose, 15,01 Procent Wasser, 5,77 Procent Gummi und 4,29 Procent Stärke, und beim Verbrennen gab er 1,13 Procent Asche.

Schiesswolle u. s. w.

Maurey[2]) theilt mit, dass wenn nach den Preisen in Frankreich die Kosten für 1 Kilogramm Schiesswolle 7 Franken betragen, 1 Kilogramm gewöhnliches Sprengpulver für Gebirge nur 1,17 und 1 Kilogramm von ausgezeichnet feinem Gewehrpulver

1) Journ. für pract. Chemie XLVII, 449.
2) Compt. rend. XXVIII, 343.

2,89 Franken kostet. Da nun 3 Grammen Schiesswolle einer Kugel dieselbe Schnelligkeit geben, wie 5 Grammen feines Gewehrpulver, und da es sich beim Sprengen harter Gebirge gezeigt hat, dass die erstere 5 Mal so wirksam ist als Gebirgspulver, aber nur doppelt so wirksam, wenn es sich um das Sprengen loserer Gebirge, z. B. Kalksteine, handelt, so kann man leicht berechnen, dass bei der Anwendung von Schiesswolle kein öconomischer Gewinn erreicht wird. Maurey hat auch die Beobachtung gemacht, dass die Schiesswolle eine Selbstzerstörung erfährt, welche unter Bildung von Ameisensäure und Wasser schon innerhalb 3½ Monat stattfindet, und im Allgemeinen um so rascher vor sich gehen soll, je mehr Schwefelsäure bei der Bereitung angewandt worden ist, welche aber dadurch in Etwas vermieden werden kann, dass man die Schiesswolle vor dem Trocknen mit etwas alkalisch gemachtem Wasser wäscht. Im Uebrigen erwähnt er der Selbstentzündung der Schiesswolle in so fern, dass sie unter höchst eignen und noch nicht erforschten Umständen stattfindet, und er beschreibt eine gefährliche Explosion, welche dadurch hervorgerufen, dass sich 1600 Kilogrammen Schiesswolle von selbst entzündet hatten.

Morin[1]) hat ebenfalls einige Beobachtungen über die Schiesswolle mitgetheilt, besonders in Rücksicht auf ihre Anwendung in militärischer Beziehung. Er macht darauf aufmerksam, dass dieses Präparat, gleichwie alle anderen, welche gar zu rasch verbrennen, weit eher alle Schiesswaffen zersprengen, als gewöhnliches Schiesspulver. Die Selbstzerstörung so wie auch die Selbstentzündung der Schiesswolle bei

---

1) Compt. rend. XXVIII, 105. 144.

einer Temperatur, welche zuweilen unter + 40° war, legen ausserdem ihrer practischen Anwendung bedeutende Hindernisse in den Weg.

Marx[1]) hat einige von Koepp angestellte Versuche beschrieben, um die Temperatur zu bestimmen, in welcher die Schiesswolle (welche er Fulmin nennt) explodirt. Als Resultat führt er an, dass wenn die umgebende Lufttemperatur + 20° ist, so entzündet sie sich zuweilen schon bei + 62°,5 und im Allgemeinen bei + 93°,75, so fern sie in dieser Temperatur 5 Minuten lang verweilt. Dagegen kann sie gewöhnlich in einer Temperatur von + 68°,75 erhalten werden, ohne dass sie explodirt, wiewohl sie in dieser Temperatur allmälig zerstört wird und nach längerer Zeit das Vermögen zu explodiren ganz und gar verliert.

Rikli[2]) hat eine Methode beschrieben, um mittelst Kalium die Schiesswolle unter Wasser explodiren zu lassen, und er hat diese Methode in vielen Fällen als sehr wichtig empfohlen.

Vohl[3]) hat gefunden, dass sich die Schiesswolle zuweilen in Aether auflöst und zuweilen auch nicht, und er glaubt, dass diese Unlöslichkeit davon herrühre, dass sich bei der Bereitung zuweilen ein dünner Ueberzug von einem Körper bilde, der in Aether unlöslich ist, und dass sie in Aether immer löslich werde, wenn man sie vorher mit absolutem Alkohol einige Stunden lang kochen lässt. Vohl macht im Uebrigen auf die häufig vorkommende Verschiedenheit aufmerksam, welche dieses Präparat be-

---

1) Poggend. Ann. LXXVIII, 100.
2) Journ. für pract. Chem. XLVI, 191.
3) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 360.

sitzt, je nachdem es durch Behandlung der Baumwolle mit einem Gemisch von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure oder mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpeter bereitet worden ist, und fügt hinzu, dass wohl nach dem letzteren Verfahren ein in Aether lösliches Product erhalten werde, dass aber auch dieses darin unlöslich erhalten werde, wenn man die Einwirkung zu lange fortdauern lasse. Mit dem im Alkohol löslichen Theil des in Rede stehenden Praeparats hat er gewisse quantitative Prüfungen angestellt und gefunden, dass man es krystallinisch erhalten kann, dass es bei + 70° schmilzt und durch den Schlag oder durch Erwärmen bis zu + 140° explodirt, dass es aber nach dem Auflösen in Alkohol daraus nicht wieder krystallisirt erhalten werden kann. Es löst sich in der Kälte ohne Veränderung in concentrirter Schwefelsäure auf und wird durch Wasser daraus wieder abgeschieden. Beim Behandeln mit sehr starker Kalilauge in der Wärme entwickelt es Ammoniak, und vermischt man die Kalilösung mit salpetersaurem Silberoxyd, so schlägt sich metallisches Silber nieder.

Livonius[1]) giebt an, dass man eine in Aether lösliche Schiesswolle oder sogenanntes Collodium am besten dadurch erhalte, dass man 200 Theile Salpeter mit 300 Theilen englischer Schwefelsäure vermischt und in dieser Mischung 10 Theile Baumwolle 3 Minuten lang behandelt. Wendet man dabei rauchende Schwefelsäure an, oder lässt man die saure Mischung längere Zeit auf die Baumwolle einwirken, so erhält man ein Praeparat, welches sich nicht in Aether auflöst, aber dagegen leicht in essigsaurem Aethyloxyd.

1) Archiv der Pharm. XVIII, 271.

Die Lösung in Essigäther besitzt jedoch nicht das klebende und haftende Vermögen, wie die Lösung in reinem Aether.

Reinsch [1]) hat das quantitative Verhalten bei der Bereitung gewisser explodirender Körper genauer studirt. Bringt man in eine Mischung von 1 Volum rauchender Salpetersäure und $1\frac{1}{2}$ Volum englischer Schwefelsäure halb so viel Rohrzucker, als die Salpetersäure in der Mischung, so fangen bald Flammen an aus der Masse hervorzubrechen, und in kurzer Zeit befindet sich diese in vollen Flammen, und das Feuer scheint dabei wie aus einem Vulkan hervorzukommen. Zuletzt bleibt eine kohlige Masse zurück. Setzt man nur so viel Zucker zu, dass er $\frac{1}{4}$ von der Salpetersäure beträgt und kühlt man die Mischung ab, so findet dasselbe Phänomen statt. Wurde aber noch weniger Zucker angewandt, so bildete sich nach einer 4 stündigen wechselseitigen Einwirkung eine harte, gelbe, explodirende Verbindung, welche ungelöst war, und welche durch Waschen weiss wurde. Dieses Nitrosaccharin löst sich etwas in Wasser und diese Lösung schmeckt bitter. Aus seiner Lösung in Alkohol krystallisirt es beim freiwilligen Verdunsten [2]) sternförmig, während seine Lösung in Aether nur eine glasartige, zähe Masse zurücklässt. Kocht man es mit Wasser, so verwandelt es sich in ein milchiges Oel, welches in dem Wasser zu Boden sinkt, während die Oberfläche mit einer Fetthaut überzogen wird.

---

1) Jahrb. für pract. Pharm. XVIII, 102.

2) Vohl (Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 362) leugnet diese Krystallisirbarkeit, so wie auch die Explosion des Nitrolactids bei + 75°.

Bei der Bereitung von explodirendem Milchzucker muss man noch mehr Vorsicht beobachten, als bei der Bereitung des Nitrosaccharins. Das Nitrolactid explodirt schon bei + 75°, es krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättern aus seiner Lösung in Alkohol. Es löst sich in Aether auf, schmeckt nicht bitter, und explodirt durch einen Hammerschlag leichter als das Nitrosaccharin.

Die Verbindung, welche durch Behandlung von Mannazucker mit der Salpeter-Schwefelsäure erhalten wird, ist ebenfalls von Reinsch beobachtet worden, welcher das grosse Explosionsvermögen derselben bestätigt, so dass es als grösser angesehen werden kann, wie das von Knallquecksilber. Der Nitromannit ist unlöslich in Wasser, aber auflöslich in Alkohol und in Aether. Der aus Alkohol krystallisirende Theil davon scheint explodirender zu seyn, als der nicht krystallisirende. Vermischt man die Lösung desselben in Alkohol mit Kali, so entsteht ein brauner Niederschlag, und die davon abgegossene Lösung giebt beim Verdunsten prismatische Krystalle, welche einen bitteren Geschmack besitzen. Durch Auflösen dieser Krystalle in Schwefelsäure und Verdunsten der Lösung erhält man eine gelbe Krystallmasse, woraus Alkohol einen harzähnlichen Körper auszieht, mit Zurücklassung eines weissen Pulvers, welches Reinsch als eine eigenthümliche neue Base betrachtet und *Mannitrin* nennt.

Reinsch hat ferner die bereits bekannten explodirenden Verbindungen dargestellt, welche durch Behandlung von Stärke, Gummi und Traubenzucker mit Salpeter-Schwefelsäure gebildet werden.

Holz mit Salpetersäure; Künstliche Pektinsäure.

Sace[1]) hat 200 Grammen getrocknetes Holz mit 400 Grammen Wasser und 2 Kilogrammen gewöhnlicher Salpetersäure gekocht. Es entwickelt sich dabei eine reichliche Menge von salpetriger Säure, und giesst man das Ueberdestillirende wieder zurück, so verändert sich das Ansehen des Holzes in einigen Stunden, und man bekömmt eine faserige aber teigige Masse, während die Lösung und das Waschwasser von der teigigen Masse eine bedeutende Menge von Oxalsäure (15,32 Grammen) enthalten. Nach dem Auswaschen und Auspressen ist diese Masse weiss, wird aber beim Trocknen etwas grau. Sie ist unlöslich in Wasser, quillt und löst sich in verdünnten Ammoniak auf, und wird daraus durch schwache Säuren in Gestalt einer ungefärbten, durchsichtigen und sehr dicken Gelee wieder abgeschieden. Bei der Analyse wurde sie zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Mittel	Berechnet
C^{14}	40,83	42,10	42,86	41,93	42
H^{12}	5,86	6,00	5,94	5,93	6
O^{15}	53,31	51,90	51,20	52,14	52

wonach Sace die Formel $C^{14}H^{12}O^{15}$ dafür aufstellt und den Körper selbst *künstliche Pektinsäure* nennt. Aber Sace hat diese Formel weder durch Analyse eines Salzes controlirt, noch im Uebrigen Versuche angestellt, welche weder die Formel noch den Namen rechtfertigen.

Porter[2]) hat dagegen das so gebildete Product einer genaueren Prüfung unterworfen und zwar vergleichend mit einer nach Chodnew's[3]) Methode aus

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXV, 218.

2) Ann. der Chem. und Pharm. LXXI, 115.

3) Jahresb. XXV, 566.

weissen Rüben dargestellten Pektinsäure. Ausser andern Verschiedenheiten fand Porter, dass sich diese Körper insbesondere dadurch von einander unterschieden, dass sich die wahre Pektinsäure durch Kochen mit Wasser auflöst und mit Salpetersäure Schleimsäure, aber nicht Oxalsäure, bildet, während der fragliche Körper sich beim Kochen mit Wasser nicht auflöst und mit Salpetersäure die Bildung von Oxalsäure, aber nicht von Schleimsäure, veranlasst. Das bei + 100° getrocknete Product fand Porter zusammengesetzt aus:

	Gefunden			Mittel	Berechnet
C^{16}	43,38	43,64	43,16	43,39	43,63
H^{12}	5,84	5,97	5,78	5,86	5,45
O^{14}	50,78	50,39	51,06	50,75	50,92,

wonach er dafür die Formel $C^{16}H^{12}O^{14}$ aufstellt, um sie mit der von Fremy für die Pektinsäure = $C^{16}H^{11}O^{15}$ vergleichen zu können, und hierdurch erfährt man, dass es 1 Aequivalent Wasserstoff mehr und 1 Atom Sauerstoff weniger enthält, als die Pektinsäure.

Emulsin.

Bull [1]) hat einige Untersuchungen über das Emulsin angestellt und diesen Körper nach Ortloff's Methode [2]) dargestellt. Er schreibt vor, beim Trocknen desselben keine höhere Temperatur anzuwenden, sondern das Trocknen im luftleeren Raume über Schwefelsäure zu verrichten, indem er nur dann weiss erhalten werden kann. Ausserdem darf man niemals mehr auf einmal bereiten als 6 bis 8 Grammen, oder so viel, als durch Behandlung von 1 Pfund Mandeln erhalten wird. Die Eigenschaft des Emulsins, durch

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX, 145.
2) Jahresb. XXVII, 397.

Alkohol gefällt zu werden, gehört ihm nicht selbst an, sondern sie rührt von phosphorsauren Salzen her, welche nach dieser Bereitung darin enthalten sind. Die Quantität von Asche, welche dasselbe beim Verbrennen liefert, ist sehr ungleich und die variirt von 22 — 36 Procent, und nach Abzug derselben fand er das Emulsin zusammengesetzt aus:

	Gefunden						Mittel	Berechnet
C	43,59	43,74	42,75	42,09	43,08	43,15	43,06	43,20
H	6,96	7,33	7,37	7,34	6,81	7,39	7,20	7,20
N	11,64	11,40	11,52	11,52	11,52	11,52	11,52	11,20
S 1,25 O 63,56		37,53	38,36	39,05	38,59	37,94	38,22	38,40

wonach Bull die Formel $C^9H^9NO^6$, oder wenn der Schwefel mit in Betracht genommen wird, $S + 10(C^9H^9NO^6)$ berechnet.

Die Gegenwart fremder Stoffe, als Alkohol und Essigsäure, verhindert die Eigenschaft des Emulsins, Amygdalin in Bittermandelöl und Cyanwasserstoff zu zersetzen, und es verliert diese auch, wenn man die Lösung desselben in Wasser kocht, aber es behält sie durch Trocknen bei + 100°.

Das Emulsin wird nicht in der Wärme coagulirt. Eine Lösung des Emulsins trübt sich zwar schon bei + 35°, worauf sie bei + 45° undurchsichtig wird und bei + 85° — 90° einen weissen stickstoffhaltigen, aber schwefelfreien Körper absetzt, der beim Verbrennen 48 bis 49 Procent von einer Asche zurücklässt, die aus phosphorsaurer Talkerde und Kalkerde besteht. Filtrirt man diesen Körper ab, welcher sich im Anfange bei der Erhitzung der Lösung bildet, und erhitzt man die Flüssigkeit weiter, so bekommt man einen zweiten Niederschlag, der sich

aber beim Erkalten in der Flüssigkeit wieder auflöst. Inzwischen ist das Emulsin durch diese Behandlung zersetzt worden, indem die Flüssigkeit nach dem Abfiltriren des ersten Niederschlags zwei verschiedene Körper enthält, von denen der eine nicht durch Alkohol daraus niedergeschlagen wird, während der andere sich dadurch abscheidet. Der durch Alkohol abgeschiedene Körper enthält 18 — 35 Proc. feuerbeständige Stoffe, und ist nach Abzug derselben bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		
C	43,17	43,11	42,48
H	6,85	6,73	7,02
N	8,62	8,34	8,48
O + S	41,36	41,82	42,02.

In seiner Lösung in Wasser kann er durch essigsaures Bleioxyd auf eine solche Weise zersetzt werden, dass dadurch ein Stickstoff- und Schwefelhaltiger Körper niedergeschlagen wird, während ein Stickstoff-haltiger, aber Schwefel-freier Körper in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Vermischt man eine Lösung von Emulsin in Wasser, welche nicht gekocht worden ist, mit essigsaurem Bleioxyd, so wird es dadurch vollkommen ausgefällt. Lässt man eine Lösung von Emulsin einige Tage lang stehen, so entwickelt sie Gas, und in der Flüssigkeit wird Milchsäure aber keine Essigsäure gebildet.

Legumin.

Löwenberg [1]) hat Versuche über das Legumin angestellt, so wie dieses aus Erbsen und Mandeln bereitet wird. Er sucht zu zeigen, dass die früheren Versuche mit diesem Körper mit einem unreinen Material angestellt worden seyen, und dass also die dar-

1) Poggend. Ann. LXXVIII, 327.

aus nachher gezogenen Schlüsse nicht zuverlässig wären. Das Extract von Erbsen mit kaltem Wasser enthält Legumin und Albumin, und ausserdem ein Zersetzungsproduct von Legumin, wenn man warmes Wasser zum Ausziehen angewandt hat. Albumin und Legumin werden dadurch getrennt, dass man sie in Ammoniak auflöst, die Lösung durch Verdunsten von überschüssigem Ammoniak befreit, dann Chlornatrium zusetzt, zum Sieden erhitzt, das dabei sich abscheidende Coagulum abfiltrirt, die durchgegangene Flüssigkeit mit Essigsäure ausfällt, und den hierdurch abgeschiedenen Niederschlag zuerst mit kaltem Wasser und darauf mit siedendem Alkohol und Aether auswäscht.

Das auf diese Weise erhaltene Legumin ist unlöslich in kaltem Wasser, und wird durch Kochen mit Wasser zersetzt, wobei sich ein Kohlenstoff-reicherer, in Wasser löslicher, aber in Essigsäure unlöslicher und Kohlenstoff-ärmerer Körper bildet. Das reine Legumin löst sich in überschüssiger Essigsäure, wiewohl es sonst dadurch niedergeschlagen wird.

Ausser Legumin und Albumin ist in der Wasser-Infusion noch ein dritter Körper enthalten, der ebenfalls durch Essigsäure gefällt wird, der sich aber nicht in einem Ueberschuss derselben wieder auflöst, sich dagegen in reinem Wasser löst und dessen Lösung in Ammoniak nach einem Zusatz von Kochsalz durch Kochen gefällt wird, nachdem das überschüssige Ammoniak vorher durch Verdunsten entfernt worden ist.

Löwenberg hat folgende 7 auf verschiedene Weise bereitete Producte analysirt, nämlich A) reines Legumin. B) Legumin, welches mit Wasser gekocht und dann mit kaltem Wasser ausgewaschen worden

war. C) Den Niederschlag von diesen beiden gemeinschaftlich, welchen Essigsäure aus ihrer Lösung abgeschieden hatte. Bei den Versuchen, Legumin aus süssen Mandeln darzustellen, fand Löwenberg, dass auch diese den in Wasser löslichen aber in Essigsäure unlöslichen Körper enthalten, welchen er in Erbsen fand, und dass sich das Legumin aus Mandeln gegen siedendes Wasser und Essigsäure vollkommen eben so verhält, wie das Legumin aus Erbsen. Die Producte von der Behandlung der Mandeln hat er analysirt: D) war das reine, mit Alkohol und Aether behandelte Mandellegumin; E) das in kaltem Wasser unlösliche Product, welches sich beim Kochen von Mandellegumin bildet; F) der mit Alkohol und Aether gewaschene Niederschlag, welchen Essigsäure nach der Behandlung des Mandellegumins mit siedendem Wasser bildet; G) der mit kaltem Wasser und siedendem Alkohol und Aether gewaschene Niederschlag, welchen Essigsäure in einer Mandel-Emulsion hervorbringt, nachdem diese durch Kochen von Albumin befreit worden und zur Erleichterung des Filtrirens mit kaltem Wasser vermischt worden war. Die Resultate sind:

	A.	B.		C.	D.	E.		F.		G.
		1	2			1	2	1	2	
C	53,89	50,26	51,12	54,70	51:06	50,3	51,6	51,72	51,96	50,2
H	7,25	6,83	7,36	7,11	7,19	6,9	7,7	7,10	7,09	7,01
S	0,30									

Als Verschiedenheit zwischen Mandel-Legumin und Erbsen-Legumin giebt Löwenberg an, dass die Lösung des ersteren in Ammoniak, gleichwie auch die Mandelemulsion selbst, in der Luft verdunstet werden kann, ohne dass es dabei in die unlös-

liche Modification übergeht, während dieses mit dem Erbsen-Legumin nicht geschehen kann.

Das Mandel-Legumin, wie es durch Fällung einer Mandelemulsion mit Essigsäure und Auskochen des Niederschlags mit Alkohol und Aether erhalten wird, ist ebenfalls von Bull [1]) analysirt worden, und er hat es nach Abzug von 1,50 Procent darin enthaltener feuerbeständiger Bestandtheile zusammengesetzt gefunden aus:

C	51,02	—
H	6,87	—
N	15,80	16,75
O	25,74	—
S	0,57	0,56.

Talgsäure. Indem Laurent und Gerhardt [2]) bemerken, dass die Formel für die Talgsäure, womit man sie bisher ausgedrückt hat, eine ungerade Anzahl von Sauerstoffatomen enthält, und dass dieser Umstand nach den Gesetzen nicht stattfinden sollte, welche sie für die Vereinigungs-Verhältnisse der Materien aufgestellt hätten, haben sie die Analysen geprüft, welche der Zusammensetzung sowohl der Talgsäure als auch der Margarinsäure zu Grunde liegen. Da sie dabei eine Uebereinstimmung in den Analysen in Betreff des Gehalts an Base in den Salzen dieser Säuren mit den Oxyden von Silber, Blei, Baryt, Natron und Aethyloxyd, so wie auch in Betreff des Gehalts an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in denselben erkannten, so hielten sie es für wahrscheinlich, dass beide Säuren auch einerlei Formeln hätten, und dass also die für die Talgsäure bisher angenommene For-

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX, 156.
2) Revue scientif. XXXIV, 337.

mel nicht richtig sey, und diese Vermuthung fanden sie bestätigt, sowohl durch die Analysen der Talgsäure aus drei verschiedenen Fabriken, als auch durch die Analyse einer Talgsäure, welche destillirt worden war (diese Säure destillirt grösstentheils unverändert über und ist also in dieser Beziehung den anderen Säuren ähnlich, welche in ihrem Hydratzustande nach der allgemeinen Formel $(CH)^{2n}O$) zusammengesetzt sind). Alle diese Proben wurden zu diesem Endzweck mit Alkohol umkrystallisirt, bis sie einen constannten Schmelzpunkt von + 70° zeigten. Die Resultate sind:

							Destillirt	Berechnet
C^{34}	75,41	75,40	75,54	75,60	75,49	75,55	75,60	75,55
H^{34}	12,53	12,55	12,59	12,55	12,55	12,55	12,61	12,56
O^{4}	12,06	12,05	11,87	11,85	11,96	11,90	11,79	11,89

und sie entsprechen also der Formel $C^{34}H^{33}O^{3}$, welche ausserdem durch die Analyse des talgsauren Silberoxyds bestätigt wurde, worin sie den Gehalt an Silber zu 28,75 28,52 28,66 und 28,61 (die beiden letzten Resultate von einer destillirten Talgsäure) fanden, während der berechnete Silbergehalt = 28,64 seyn würde. In Folge dieser Resultate nehmen Laurent und Gerhardt an, dass Talgsäure und Margarinsäure eine gleiche Zusammensetzung haben, und dass sie also isomerische Modificationen von einander sind.

Stearin.

Arzbächer[1]) hat das aus Ochsentalg und aus Hammeltalg bereitete Stearin analysirt. Dieses Stearin aus beiden Talgarten wurde durch wiederholte Umkrystallisirungen mit Aether gereinigt, bis es einen constanten Schmelzpunkt bekommen hatte, nämlich

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 239.

$= + 60^{0},6$. Die Analysen gaben als Mittelzahl von 4 Bestimmungen folgende Resultate:

Ochsentalg	Gefundenes Mittel	Berechnet	Hammeltalg	Gefundenes Mittel	Berechnet
C^{142}	78,74	78,74	C^{142}	76,50	76,21
H^{154}	12,27	12,39	H^{158}	12,28	12,34
O^{12}	8,99	8,87	O^{16}	11,22	11,45

Hieraus zieht Arzbächer den Schluss, dass das Stearin des Ochsentalges $= C^{142}H^{154}O^{12}$ sey, und dass es also von 1 At. Glycerin + 2 At. Talgsäure — 8 Atomen Wasser ausgemacht werde, während das Stearin aus Hammeltalg $= (C^{142}H^{158}O^{16}$ wäre, und also von 1 Atom Glycerin + 2 Atomen Talgsäure — 4 Atomen Wasser ausgemacht würde. Es wäre wünschenswerth gewesen, zu erfahren, welche Formeln Arzbächer für die eintretenden Bestandtheile seiner Ansicht zu Grunde gelegt hat. Ich für mein Theil muss gestehen, dass diese Erklärung der erhaltenen Resultate nicht befriedigend zu sein scheint, und dieses um so viel mehr, als auf die Verschiedenheit zwischen Lipyloxyd und Glycerin nicht die gehörige Rücksicht genommen worden ist. Nimmt man für die wasserfreie Talgsäure die Formel $C^{68}H^{66}O^{5}$ und für das Lipyloxyd die Formel $C^{3}H^{2}O$ an, so möchte ich glauben, dass Arzbächer's Analysen des Stearins aus Ochsentalg ausweisen, dass es neutrales talgsaures Lipyloxyd $= C^{3}H^{2}O + C^{68}H^{66}O^{5}$ sey, dass es also 2 Aequivalente Wasserstoff mehr enthalte, als Arzbächer's Formel verlangt, während das Stearin aus Hammeltalg 2 Atome Wasser enthält $= C^{3}H^{2}O + C^{68}H^{66}O^{5} + 2\dot{H}$.

Heintz [1]) giebt an, dass das Stearin aus Ham-

2) Journ. für pract. Chem. XLVIII, 382.

meltalg, wenn man es in eine Capillarröhre einschliesst und im Wasserbade bis zu + 51° — 52° erhitzt, durchsichtig, aber in höherer Temperatur opalisirend und bei + 58° wieder undurchsichtig wird. Bei + 62° bis 62°,25 schmilzt es. Taucht man dagegen ein nach dem Schmelzen erstarrtes Krystallblad von Hammelstearin in Wasser von + 52°, so behält es vollkommen seine Form, ungeachtet es vollkommen durchsichtig ist.

Destillation des Rüböls.

Schneider [1]) hat die Producte untersucht, welche bei der Destillation von Rüböl gebildet werden. Behandelt man die dabei erhaltenen flüchtigeren Destillations-Producte längere Zeit mit Silberoxyd, um Acrolein daraus zu entfernen, und destillirt man es dann mit Wasser, so erhält man ein Destillat, welches nach dem Rectificiren und Trocknen über Chlorcalcium farblos ist und einen dem Acrolein ähnlichen Geruch besitzt. In der Luft färbt es sich gelb und nach längerer Aufbewahrung reagirt es auf Reactionspapiere nur dann sauer, wenn es eine Zeitlang der Luft ausgesetzt gewesen war. Es kocht bei + 72°, aber der Siedepunkt erhöht sich dann allmälig auf + 175°. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		
C	86,19	86,39	86,17
H	12,15	11,96	11,97
O	1,66	1,65	1,86,

was ziemlich der Formel C^6H^5 entspricht. Es absorbirt Ammoniakgas und bringt beim Erhitzen mit Natronkalk ein Gemenge von Buttersäure und Valeriansäure hervor. Behandelt man diesen Kohlenwas-

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXX. 107.

serstoff mit Salpetersäure, so wirken sie heftig auf einander ein, wobei ausser salpetriger Säure ein Geruch nach Zimmet, Cyanwasserstoff und Bittermandelöl bemerkt wird. An den Wänden des Gefässes setzt sich dabei ein harzähnlicher Körper ab, und lässt man die Einwirkung der Salpetersäure fortdauern, bis die Oxydation aufgehört hat, so bekommt man eine Flüssigkeit, welche sich beim ruhigen Stehen in 2 Schichten theilt, eine dunkel gefärbte und specifisch leichtere, und eine hellere specifisch schwerere. — Durch Behandlung dieser oxydirten Flüssigkeit mit Wasser scheidet sich ein braunrother, ölartiger und sauer reagirender Körper ab, welcher nach Bittermandelöl riecht, und welchen Schneider eine Nitroverbindung nennt. Durch ein Studium der Barytsalze konnten Oenanthsäure, Capronsäure und Valeriansäure in der Wasserlösung, und Essigsäure, Valeriansäure und Metacetonsäure durch Prüfung ihrer Silberoxydsalze entdeckt werden.

Die vorhin angeführte Nitroverbindung löst sich wenig in Wasser. Beim Erhitzen entwickelt sie rothe Dämpfe und schwärzt sich unter Abscheidung von Kohle, worauf mit Kali fette Säuren ausgezogen werden können. Erhitzt man sie rasch mit Wasser, so erhält man fette Säuren im Destillate. Mit Basen bildet sie keine charakteristische Verbindungen. Schmilzt man sie mit Kali zusammen, so färbt sie sich unter Entwickelung von Ammoniak braun, und darauf sind Oenanthylsäure, Capronsäure und Valeriansäure mit dem Kali verbunden. Am vollständigsten wird diese Nitroverbindung durch Behandlung mit trocknem Ammoniakgas zersetzt; dabei bildet sich eine hellrothe Flüssigkeit und ein schweres Oel, und wird die Flüssigkeit dann mit Wasser vermischt, so kann man

darin Caprylsäure und Oenanthylsäure nachweisen, während der ölartige Körper unaufgelöst bleibt. Dieser ölartige Körper riecht ähnlich wie Bittermandelöl, aber seine Lösung in Alkohol bildet mit Kali kein benzoesaures Salz.

Behandelt man die durch die Destillation des Rüböls erhaltenen Kohlenwasserstoffe mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure, so wirken sie wenig und nur in erhöhter Temperatur auf einander ein, aber Schneider hat doch gefunden, dass Metacetonsäure und Essigsäure dabei gebildet werden. Als Endresultat führt Schneider an, dass die Kohlenwasserstoffe, welche bei der trocknen Destillation von Fettarten erhalten werden, durch Einwirkung oxydirender Mittel, als Alkalien, Salpetersäure, Chromsäure u. s. w. wiederum zu fetten Säuren oxydirt werden können.

Brodie [1]) hat seine Untersuchungen über das Wachs fortgesetzt. Nachdem Bienenwachs so oft wiederholt mit Alkohol behandelt worden ist, dass dieser nach einer neuen Behandlung damit nicht mehr durch essigsaures Bleioxyd gefällt wird, bleibt der Körper zurück, welcher Myricin genannt worden ist. Dieses Myricin ist grünlich, unkrystallinisch, schmilzt bei + 64°, wird wenig von verdünnter Kalilauge angegriffen, aber durch eine concentrirte Lauge verseift, besonders wenn das Kali in starkem Spiritus aufgelöst angewandt wird. Durch Schmelzen mit Kalihydrat wird es ebenfalls verseift. Löst man das gebildete Verseifungs-Product in Alkohol auf, destillirt den letzteren wieder ab, und löst den Rück- Bienenwachs.

1) Phil. Mag. XXXV, 244. — Journ. für pract. Chem. XLVIII, 385.

stand in einer grossen Menge Wasser auf, so erhält man eine Flüssigkeit, worin Säure einen Niederschlag bildet, der sich in siedendem Wasser auflöst und eine Lösung giebt, woraus sich beim Erkalten der Körper absetzt, welcher auf Kosten des basischen Bestandtheils im Myricin gebildet worden ist. Diesen Alko-

Melissin. hol-artigen Körper hat Brodie *Melissin* genannt. Derselbe kann zwar durch wiederholte Umkrystallisirungen mit Alkohol gereinigt werden, indem darin das Kalisalz der fetten Säure ungelöst zurückbleibt, aber Brodie empfiehlt doch als am zweckmässigsten die Reinigung mit Steinkohlennaphta vorzunehmen, indem diese das beste Lösungsmittel dafür ist. Das Melissin schmilzt bei + 85°, und es ist nach einem Mittel von 5 damit angestellten Analysen zusammengesetzt aus:

	Gefundenes Mittel	Berechnet
C^{60}	82,35	82,19
H^{62}	14,11	14,15
O^{2}	3,54	3,67

welches Resultat mit der Annahme, dass 2 Atome Sauerstoff darin enthalten sind, der Formel $C^{60}H^{62}O^{2}$ entspricht. Erhitzt man das Melissin mit Kalk und

Melissinsäure. Kali, so bildet sich eine Säure, welche *Melissinsäure* genannt worden ist. Diese Säure schmilzt bei + 88°—89° und wurde zusammengesetzt gefunden aus

	Gefundenes Mittel	Berechnet
C^{69}	79,66	79,64
H^{60}	13,33	13,27
O^{4}	7,01	7,09,

welches Resultat mit der Formel $\dot{H} + C^{69}H^{59}O^{3}$ übereinstimmt, die Brodie auch durch die Analyse des melissinsauren Silberoxyds bestätigte, welche gab:

	Gefundenes Mittel	Berechnet
C^{60}	64,06	64,38
H^{59}	10,77	10,55
O^{4}	5,69	5,77
Ag	19,48	19,30.

Das Melissin verwandelt sich durch Behandlung mit Chlor in eine harzähnliche Masse, welche nach den damit ausgeführten Analysen zusammengesetzt ist aus $C^{60}H^{45\frac{1}{2}}Cl^{14\frac{1}{2}}O^{2}$. Brodie vergleicht das auf diese Weise gebildete Product mit Chloral und nennt es *Chlormelal*, aber in Betreff der ungeraden Anzahl von Wasserstoff- und Chlor-Aequivalenten will es scheinen, als wären die Analysen mit einem gemengten Product angestellt worden. — Bei der Destillation geht das Melissin einem Theil nach unverändert über, aber zum Theil verwandelt es sich unter Verlust von Wasserstoff in einen festen Kohlenwasserstoff. — Mit Schwefelsäure vereinigt sich das Melissin unter denselben Verhältnissen, wie Cerotin. **Chlormelal.**

Verseift man das Myricin mit Kali und zersetzt man das gebildete Product mit einer Säure, so kann man durch Behandlung der abgeschiedenen Masse mit Alkohol das Melissin dem grössten Theil nach auskrystallisirt erhalten, während in der Alkohollösung die abgeschiedenen fetten Säuren aufgelöst bleiben, so dass sie daraus dann durch weiteres Verdunsten krystallisirt erhalten werden können. Behandelt man diese Säuren mit Kali, und bildet man damit durch doppelte Zersetzung ein Barytsalz, so giebt dieses nach dem Behandeln mit Aether und Zersetzen mit Chlorwasserstoffsäure eine fette Säure, welche durch Umkrystallisirungen mit Alkohol und darauf mit Aether rein ist. Diese so erhaltene Säure schmilzt bei + 62°, und die Analyse sowohl der freien Säure als **Palmitinsäure.**

auch des Silbersalzes derselben gab Resultate, welche mit der Formel $C^{32}H^{31}O^{3} + \dot{H}$ übereinstimmen, und Brodie glaubt daher, dass sie *Palmitinsäure* sey. Diese Säure soll den Hauptbestandtheil im Wachs ausmachen.

Melen. Der feste Kohlenwasserstoff, welcher bei der Destillation des Wachses erhalten wird, ist bisher für Paraffin gehalten worden, aber da derselbe einen anderen Schmelzpunkt besitzt, wie Paraffin, so glaubte Brodie ihn genauer untersuchen zu müssen. Cerin giebt nur eine Spur davon, aber dagegen erhält man ihn in reichlicher Menge, ausser Palmitinsäure, bei der Destillation von Myricin. Von der Palmitinsäure wird er auf dieselbe Weise gereinigt, wie Ceroten von der Cerotinsäure (Jahresb. XXIX, 372). Nachdem er dann mit Aether umkrystallisirt und über Kalium rectificirt worden ist, schmilzt er bei + 62°. Seine Zusammensetzung würde bei der Analyse mit der für so viele Wasserstoffe allgemeinen Formel $C^{n}H^{n}$ übereinstimmend gefunden, und Brodie nennt ihn Melen.

Ungeachtet die bis jetzt von mehreren Chemikern angestellten Analysen, die auch von Brodie bestätigt worden sind, für das Myricin eine solche procentische Zusammensetzung gegeben haben, dass sie durch die Formel $C^{60}H^{61}O + C^{32}H^{31}O^{3}$ ausgedrückt werden kann, d. h. dass es als eine palmitinsaure Aetherart betrachtet werden kann, worin der Aether eine auf die Weise mit dem Melissin verwandte Zusammensetzung haben würde, dass die Elemente von 1 Atom Wasser aus dem Melissin ausgetreten sind, so ist Brodie doch der Meinung, dass diese Ansicht noch nicht völlig durch die Verhältnisse gerechtfertigt werden könne. Untersucht man nämlich die Aetherlösung, woraus das bei + 85° schmelzende Me-

lissin (nach vorheriger Verseifung des Myricins) sich abgesetzt hat, so findet man darin noch einen anderen Körper zurückgeblieben, dessen Schmelzpunkt zuweilen + 78°,5 und zuweilen + 72° ist, der aber doch immer dieselbe procentische Zusammensetzung wie Melissin hat. Als er ferner das so erhaltene, dem Melissin ähnliche Product im Schmelzen mit Kali und Kalk behandelte, so bekam er eine Säure, welche nicht Melissinsäure war, indem ihr Schmelzpunkt + 77°,5 war, und sie bei der Analyse sich zusammengesetzt zeigte aus:

	Gefundenes Mittel	Berechnet
C^{49}	78,16	78,4
H^{49}	13,03	13,0
O^{4}	8,81	8,6,

was mit der Formel $C^{49}H^{48}O^{3} + \dot{H}$ übereinstimmt, und diese Formel zeigte sich auch durch die Analyse des Silbersalzes der Säure bestätigt, welches folgende Resultate gab:

	Gefundenes Mittel	Berechnet
C^{49}	60,68	60,9
H^{48}	10,03	9,9
O^{4}	7,05	6,8
Ag	22,24	22,4,

die der Formel $\dot{A}gC^{49}H^{48}O^{3}$ entsprechen.

Thomson und Wood[1]) haben die sogenannte *Shea-Butter* untersucht, welche von einem im westlichen Afrika vorkommenden Baume herstammen soll, dessen Samenkerne nach dem Trocknen durch Auskochen mit Wasser diese Shea-Butter liefern. Sie soll viele Aehnlichkeit mit der Galam-Butter haben, **Shea-Butter.**

---

1) Phil. Mag. XXXIV, 350. — Journ. für pract. Chem. XLVII, 237.

welche von einer Bassia-Art gewonnen wird. Die Shea-Butter ist weiss mit einem schwachen Stich ins Grüne. Bei + 35° hat sie Butter-Consistenz und schmilzt bei + 43° zu einem klaren Oel. Aus ihren Lösungen in Alkohol und Aether schiesst sie in Nadeln an. Die Sheabutter verseift sich mit Kali und die entstandene Seife kann durch Kochsalz abgeschieden werden. Zersetzt man dann diese Seife mit Weinsäure, so bekommt man eine fette Säure, welche nach mehrfachen Umkrystallisirungen mit Alkohol in perlmutterglänzenden Schuppen erhalten wird, und welche bei + 61° schmilzt. Mit Natron bildet sie ein krystallisirendes Salz. Das Silbersalz dieser Säure wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Silbersalz	Freie Säure
Kohlenstoff	54,71	77,73
Wasserstoff	8,98	12,77
Sauerstoff	6,60	9,40
Silberoxyd	29,71	

Hiernach erklären sie die Säure für Margarinsäure und für identisch mit der Säure, welche aus Menschenfett und aus Butter erhalten wird.

Bei der Untersuchung des chinesischen Talges, welcher aus dem Samen von Stillingia sebifera gewonnen wird, sind dieselben Chemiker zu einem ganz anderen Resultat gekommen wie Borch [1]. Sie geben nämlich an, dass dieser Talg bei + 26$\frac{1}{8}$° schmelze, und dass er bei der Verseifung eine Säure liefere, welche dem grössten Theile nach von Margarinsäure ausgemacht werde, mit einer geringen Einmengung von Talgsäure, welches Gemisch von beiden Säuren nicht eher als bei 67°,75 völlig schmelze.

1) Jahresbericht XIX, 374.

Darby[1]) hat das Oel untersucht, welches im weissen und im schwarzen Senf enthalten ist. Das Oel des weissen Senfs wurde durch Pressen der zerstossenen und gelinde erwärmten Samen von Sinapis alba erhalten. Dieses Oel ist dünnflüssig, bernsteingelb, geruchlos und von mildem Geschmack. Es erstarrt nicht in der Winterkälte, sondern es wird darin nur etwas dick. Beim Erhitzen verbreitet es den Geruch nach Acrolein. Beim Verseifen mit kaustischem Natron löst sich die gebildete Seife vollkommen in Wasser auf, und von Glycerin kann sie dadurch gereinigt werden, dass man sie mehrere Male in Wasser löst, und durch Kochsalz daraus wieder abscheidet. Werden darauf die fetten Säuren daraus mit Salzsäure abgeschieden, ausgewaschen und mit Bleioxyd digerirt, so erhält man eine Pflastermasse, die man mit Aether digerirt, bis dieser nichts mehr auszieht, und dann mit Salzsäure und Alkohol zersetzt. Das Chlorblei wird abfiltrirt und der Alkohol verdunstet, wobei eine fette Säure zurückbleibt, die man mit Wasser abwäscht und dann mehrere Male mit Alkohol umkrystallisirt, bis sie einen constanten Schmelzpunkt bekommen hat, der + 34° ist. Diese Säure hat Darby *Erukasäure* genannt, und er hat sie bei der Analyse fast eben so zusammengesetzt gefunden, wie die Behensäure, nämlich:

Fette Oele des Senfs.

Erukasäure.

	Gefunden			Berechnet
C^{44}	77,8	77,5	77,3	78,1
H^{42}	12,5	12,9	12,4	12,4
O^{4}	9,8	9,7	10,3	9,5.

Inzwischen weisen sowohl die ungleichen Schmelzpunkte dieser Säuren (die Behensäure schmilzt bei +

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX, 1.

74⁰), als auch die Analysen der Verbindungen von der Erukasäure mit Silberoxyd, Bleioxyd und mit Baryt, welche gaben:

	Silberoxydsalz		Bleioxydsalz		Barytsalz	
	Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden	Berechnet
C^{44}	— —	59,7	59,7	59,9	64,36	65,0
H^{41}	— —	9,3	9,3	9,3	10,40	10,1
O^{5}	— —	—	—	—	—	—
$\dot{r}$	26,0 25,7	26,0	25,28	25,26	18,9	18,8

eine andere Zusammensetzungsformel aus, nämlich = $C^{44}H^{41}O^{5} + \dot{H}$, worin das $\dot{H}$ durch eine andere Base ausgewechselt werden kann.

Der Theil der vorhin angeführten Pflastermasse, welcher sich in Aether auflöst, wurde nach dem Verdunsten des Aethers mit Salzsäure und Alkohol zersetzt, und aus der ölähnlichen Säure nach Gottlieb's Vorschrift ein Barytsalz bereitet. Nach 6—7 Umkrystallisirungen mit Alkohol wurde dieses Barytsalz constant und in 100 Theilen zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden					Berechnet
C^{38}	60,57	61,20	—	—	—	61,2
H^{36}	9,81	9,76	—	—	—	9,6
O^{4}	—	—	—	—	—	8,8
$\dot{B}a$	19,9	20,00	20,0	20,4	20,2	20,4

was der Formel $\dot{B}aC^{38}H^{36}O^{4}$ entspricht, wodurch es sich deutlich von dem Barytsalz der Oelsäure unterscheidet, dessen Formel = $\dot{B}aC^{36}H^{33}O^{3}$ ist, und welches 61,79 Procent Kohlenstoff, 9,4 Procent Wasserstoff und 21,9 Procent Baryt voraussetzt.

Das aus dem Samen des schwarzen Senfs, Sinapis nigra, ausgepresste Oel ist von Darby auf dieselbe Weise untersucht worden. Ausser der so eben

angeführten, der Oelsäure ähnlichen Säure, welche dieselbe ist wie die im weissen Senf, fand er darin ebenfalls die Erukasäure und Talgsäure. In den Barytsalzen aller dieser Säuren bestimmte er den Gehalt an Baryt quantitativ, und den talgsauren Baryt hat er vollständig analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{68}	60,68	60,95	61,08
H^{66}	10,10	10,50	9,90
O^{5}	—	—	—
$\dot{B}a$	22,99	—	22,96,

welches Resultat der Formel $\dot{B}aC^{68}H^{66}O^{5}$ entspricht. Der Schmelzpunkt dieser Säure wurde = 70° gefunden.

Flüchtige Oele.

Zeller [1]) hat in einer Reihe von kleineren Abhandlungen seine Beobachtungen über gewisse Verhältnisse mitgetheilt, welche eine grosse Anzahl von flüchtigen Oelen characterisiren. Er hat sie in Betreff ihrer Farbe studirt, ihren Geruch, Geschmack, ihre Consistenz, ihr Verhalten gegen die atmosphärische Luft in der Wärme und Kälte, und ihr specifisches Gewicht angegeben (wobei er die Oele so zusammengestellt hat, wie sie von verschiedenen Pflanzenfamilien herstammen, und die Resultate hervorhebt, welche aus einer Vergleichung des niedrigsten und höchsten specifischen Gewichts von ein und demselben Oel sich ergeben; wobei er ferner die Beziehungen darlegt, welche unter den Oelen stattfinden, je nachdem sie aus Samen, Blumen, Blättern, Rinden

1) Jahrb. für pract. Pharm. XVIII, 1, 73, 153, 217, 281, 353, XIX, 1, 65.

und Wurzeln der Pflanzen herstammen, und wobei er sich endlich über den Werth ausspricht, welcher dem specifischen Gewicht als Diagnose zur Unterscheidung der Oele zuerkannt werden kann). In diesen Abhandlungen giebt er ferner an, wie sich die Oele gegen Lackmuspapier, Jod, Salpetersäure, Schwefelsäure, ein Gemisch von Schwefelsäure und saurem chromsaurem Kali, eine Lösung von Kali in Alkohol, flüssiges kaustisches Ammoniak, und Sandelroth verhalten, und wie sich ihre Löslichkeit in Alkohol verhält. Endlich hat er die verschiedenen physikalischen und chemischen Charactere der aus verschiedenen Pflanzenfamilien herstammenden Oele zusammengestellt, ihre Verfälschungen studirt, die characteristischen Reactionen für die echten flüchtigen Oele verfolgt u. s. w.

Oxydation des Terpenthinöls.

Schneider[1]) hat die flüchtigen Producte untersucht, welche durch Einwirkung der Salpetersäure auf Terpenthinöl gebildet werden. Die Operation muss in einem geräumigen Gefässe ausgeführt werden, und sie giebt einerlei Resultat, ob die Säure concentrirt oder verdünnt und ob sie warm oder kalt darauf wirkt, in dem letzteren Falle ist nur eine längere Zeit dazu erforderlich. Zu einer vollständigen Oxydation sind 5 — 6 Theile concentrirter Salpetersäure auf 1 Theil Terpenthinöl erforderlich. — Die flüchtigen Producte wurden mit kohlensaurem Kali gesättigt, der Salpeter auskrystallisirt, und die Mutterlauge davon mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt und destillirt. Das so erhaltene zweite Destillat wurde mit kohlensaurem Natron gesättigt und mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, wodurch ein Nieder-

---

1) Wiener Acad. Berichte 1849. Nr. 337.

schlag gebildet wurde, aus dem sich allmälig, besonders in der Wärme, metallisches Silber abschied. Durch Behandeln des Silbersalzes mit grösseren und kleineren Mengen Wasser und Verdunsten der Lösungen zur Krystallisation, bekam Schneider Salze, welche in Folge des darin gefundenen Gehalts an Silberoxyd darlegten, dass Buttersäure, Metacetonsäure und Essigsäure bei der oxydirenden Einwirkung gebildet worden waren, und dass also bei dieser solche Säuren entstehen, welche in ihrem Hydratzustande nach der Formel $(C^2H^2)^nO^3$ zusammengesetzt sind. Bei der Krystallisation erhielt Schneider ausserdem das bereits bekannte Doppelsalz von metacetonsaurem und essigsaurem Silberoxyd und auch von metacetonsaurem und buttersaurem Silberoxyd. Schneider bemerkt, dass das essigsaure Silberoxyd, welches bei dieser Krystallisation anschoss, niemals in Nadeln krystallisirt sey, sondern in einer Form, welche der des metacetonsauren Silberoxyds ähnlich ist.

Terpin.

Deville[1]) hat sich mit der Untersuchung des Terpenthinölhydrats oder des sogenannten Terpins beschäftigt. Die beste Bereitungsmethode des Terpins besteht nach ihm darin, dass man 4 Liter Terpenthinöl, 3 Liter 85procentigen Alkohol und 1 Liter Salpetersäure vermischt. Nach 4 — 6 Wochen haben sich dann schon 250 Grammen Terpin-Krystalle gebildet und abgesetzt, und diese vermehren sich darauf noch immer weiter. Citronenöl und Bergamottöl geben dasselbe Resultat, aber nicht das Oel aus Capaivabalsam. Essigsäure bringt unter denselben Umständen keine Terpin-Krystalle hervor, setzt man aber einige Tropfen Salpetersäure hinzu, so bil-

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXVII, 80.

den sie sich. Deville vermuthet, dass die Krystalle, welche sich aus dem Terpenthinöl bei der Aufbewahrung in einem feuchtem Gefässe mit der Zeit bilden, so wie auch die Krystalle, welche sich durch den Einfluss von Essigsäure und Salpetersäure daraus bilden, von denen verschieden seyen, welche durch den blossen Einfluss von Salpetersäure und Alkohol aus Terpenthinöl gebildet werden, weil sie eine andere Krystallform haben, nachdem sie aus Alkohol krystallisirt worden sind.

Der Terpin schmilzt bei + 103 bis + 105°, aber er erstarrt nicht völlig wieder beim Erkalten, sondern er bleibt weich. 100 Theile von 85procentigem Alkohol lösen 14,49 Theile Terpin bei + 10° auf. Bei der Analyse fand Deville die von Wiggers und List früher angegebene Zusammensetzungsformel = $C^{20}H^{22}O^{6}$ dafür bestätigt. Eben so fand er auch, wie diese, den geschmolzenen Terpin, welchen er Terpenthinbihydrat nennt, nach der Formel $C^{20}H^{20}O^{4}$ zusammengesetzt. Der Dampf des geschmolzenen Terpins hat nach seinen Versuchen 6,257 specifisches Gewicht, während eine Berechnung nach der Formel die Zahl 6,01 giebt. Er kocht bei + 250° und verflüchtigt sich ohne Rückstand.

Behandelt man den geschmolzenen Terpin mit wasserfreier Phosphorsäure, so erhält man ein farbloses Oel, welches durch Rectification in zwei Oele von ungleicher Flüchtigkeit getheilt werden kann, nämlich in *Terpen* = $C^{20}H^{16}$, welches in niedrigerer Temperatur kocht und dünnflüssig ist, und in *Colophen* = $C^{40}H^{32}$, welches dickflüssiger ist und in höherer Temperatur siedet, und welches einen Dichroismus besitzt, in Folge dessen es zuweilen blau und zuweilen farblos erscheint. Die Phosphorsäure ver-

Terpen, Colophen.

hält sich gegen Terpenthinöl und Citronenöl eben so, wie gegen Terpin, und sie bildet damit ebenfalls Terpen und Colophen.

Behandelt man irgend ein der Hydrate von Terpenthinöl, d. h. wasserhaltigen oder wasserfreien Terpin, mit Chlorwasserstoffsäuregas, so scheidet sich Wasser ab, und man erhält eine campherähnliche Masse, welche von dem festen Terpenthincampher verschieden ist, aber dagegen ist sie dem ähnlich, welche aus Citronenöl mit Chlorwasserstoffsäure erhalten wird. Sie wurde nämlich zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Berechnet
C^{10}	57,2	57,7	—	57,2
H^9	8,7	8,8	—	8,6
Cl	34,1	33,7	34,4	34,2

was mit der Formel $C^{10}H^9Cl$ übereinstimmt. Sie schmilzt bei + 44° und giebt dann beim stärkeren Erhitzen Chlorwasserstoff ab. Behandelt man diesen Körper in niedriger Temperatur mit Kalium, so erhält man ein farbloses Oel, welches wie Citronenöl riecht; geschieht aber diese Behandlung in höherer Temperatur, so riecht das gebildete Product nach Citren oder dem Körper, welcher durch Behandlung des Citronenöls mit Kalk erhalten wird. Bei der Analyse des so gebildeten Products wurden folgende Resultate erhalten:

	Gefunden	Berechnet
C^{10}	88,04	88,24
H^8	11,82	11,76
Verlust	0,14	

was mit der Formel $C^{10}H^8$ übereinstimmt.

Das Terpenthinöl verwandelt sich nicht völlig in Terpin, selbst wenn man es mehrere Jahre lang mit

einem Gemisch von Salpetersäure und Alkohol behandelt. Erhitzt man das über dem Gemisch von Alkohol und Salpetersäure dickflüssig gewordene und gefärbte Oel bis zu + 220°, so geht zuerst Wasser weg, darauf Terpenthinöl und zuletzt ein eigenthümliches Liquidum, welches in Folge der damit ausgeführten Analyse ein unreines Terpenthinölhydrat zu seyn scheint.

Oel im Elemi. Deville hat bei dieser Gelegenheit auch die Zahlenwerthe zu den Angaben vorgelegt, welche er früher [1]) über die allgemeinen Resultate bei dem Oel des Elemiharzes mitgetheilt hatte.

Gomaröl und Gomarharz. Deville giebt endlich Nachrichten über ein Harz, welches *Gomarharz* genannt wird, und welches von der auf den antillischen Inseln vorkommenden Bursera gummifera gewonnen wird. Dieses Harz ist fest und trocken, und nur im Innern noch etwas weich. Es ist weiss, krystallinisch, riecht wie ein Gemisch von Terpenthin und Elemi, aber es ist weniger schmelzbar und zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in Körner. Bei der Destillation mit Wasser giebt es 4,7 Procent von einem gelbgefärbten Oel, welches rein erhalten wird, wenn man es längere Zeit mit Kalihydrat und Kalium in Berührung lässt und dann rectificirt. Es ist farblos, und wurde bei der Analyse nach der Formel $C^{20}H^{16}$ zusammengesetzt gefunden. Das specifische Gewicht des Gases davon fand er = 4,7, während eine Berechnung die Zahl 4,76 dafür giebt. Durch Behandlung dieses Oels mit Chlorwasserstoffsäuregas bekam Deville ein Product, welches aus einem flüssigen und einem festen campherähnlichen Körper gemengt war. Der letztere konnte nach dem

1) Compt. rend. XII, 184. Jahresb. XX, 296.

Auspressen zwischen Löschpapier in weissen glänzenden Nadeln krystallisirt erhalten werden, deren Zusammensetzung mit dem Körper übereinstimmte, welcher aus Citronenöl erhalten wird, nämlich = $C^{10}H^{9}Cl$.

Wagner[1]) hat bemerkt, dass wenn man Leberthran mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, das gebildete Product mit kohlensaurem Kali sättigt und erhitzt, sich ein dem Rautenöl ähnlicher Geruch entwickelt. Von dem auf diese Weise gebildeten Oele konnte er sich zwar keine für eine Analyse hinreichende Menge verschaffen, aber er giebt doch an, dass das Oel eine gelbe Farbe hat, leichter als Wasser ist, und bei + 300° siedet, und er glaubt, dass dasselbe im Leberthran fertig gebildet enthalten sey und nicht erst durch eine zersetzende Einwirkung von Schwefelsäure daraus hervorgebracht worden wäre. Diese Ansicht stützt er auf den Umstand, dass er unter den flüchtigen fetten Säuren auch Buttersäure und Caprinsäure gefunden habe, welche bei der Behandlung des Leberthrans erhalten werden, und dass das Rautenöl als der Aldehyd der Caprinsäure betrachtet werden könne, woraus man sich erklären kann, dass es nicht ein secundäres Product der Metamorphose des Leberthrans zu seyn braucht. Rautenöl.

Winckler[2]) hat einige von ihm angestellte Versuche mitgetheilt, um aus frischer Meerrettigwurzel ein scharfes flüchtiges Oel darzustellen. Ausserdem hat er folgende Kriterien für das Vorhandenseyn von Myronsäure in der Meerrettigwurzel angegeben: Die Masse, welche nach der Behandlung der Wurzel mit absolutem Alkohol zurückbleibt, enthält Zucker und Flüchtiges Oel in der Meerrettigwurzel.

1) Journ. für pract. Chemie XLVI, 155.
2) Jahrb. für pract. Pharm. XVIII, 96.

Myronsäure, und der Zucker kann nicht anders als durch Gährung davon getrennt werden. Nach der Behandlung dieser Masse mit Wasser vermischt man daher die Lösung mit gut ausgewaschener Hefe, worauf die Gährung dann bald eintritt und fortdauert, bis aller Zucker zerstört worden ist. Beim Verdunsten der dann filtrirten Flüssigkeit bleibt eine braungelbe, syrupartige Masse zurück, welche bitter schmeckt, sauer reagirt, und mit Myrosin in kurzer Zeit eine Menge von scharfem Oel entwickelt, und welche beim Verbrennen kohlensaures Kali zurücklässt. Wird sie mit Salpetersäure oxydirt, so kann man darauf mit Chlorbarium vielen schwefelsauren Baryt ausfällen. Aus diesen Versuchen zieht Winckler den Schluss, dass in diesem Wasserextract myronsaures Kali enthalten sey.

Furfurol. Döbereiner[1] theilt einige von ihm mit dem Furfurol angestellte Versuche mit, welche zwar in der Hauptsache nur Bestätigungen der bisher über diesen Körper gemachten Angaben sind, aber er empfiehlt als eine Zugabe zu dem Bekannten, dass man bei der Darstellung des aus dem Thierfurfurol entstehenden Körpers = $C^{18}H^{8}O^{4}$ (Jahresbericht XXIX, 390) ihn nicht mit Alkohol krystallisiren, sondern nach der ursprünglichen Krystallisation nur mit Wasser abspülen und in der Luft trocknen solle, weil er bei der Umkrystallisirung niemals wieder so schön erhalten werde, wie das erste Mal. Ausserdem vermuthet er, dass dieser letztere Körper durch Behandlung mit Ammoniak ein Amid von eigenthümlichen Eigenschaften bilden könne.

Imperatoriaöl. Hirzel[2] hat einige Versuche mit dem Impera-

1) Journ. für pract. Chem. XLVI, 167.
2) Das. S. 292.

toriaöl angestellt, welches er durch Destillation der Wurzel von Imperatoria Ostruthium mit Wasser dazu darstellte. Es schied sich dabei auf der Oberfläche des überdestillirenden Wassers ab, wiewohl auch dieses Wasser etwas davon auflöste, weshalb er dieses mit Aether schüttelte, welcher das Oel auszog und dann bei der Abdestillation zurückliess, welches aber sehr dunkelbraun gefärbt war. Das Oel wurde durch Rectification gereinigt, wobei es eine dicke theerartige Masse zurückliess, während ein farbenloses, wasserklares, dünnflüssiges und aromatisch riechendes Oel überging, welches einen brennenden Geschmack besass, und bei + 170° anfing zu kochen, wiewohl der Siedepunkt darauf immer höher stieg. Hirzel hat das gereinigte Oel und die davon zwischen + 170 und 180° und zwischen + 200 und + 220° überdestillirenden Portionen analysirt, und er hat dabei folgende Resultate erhalten:

	Gereinigtes Oel.		170—180°	200—220°	
Kohlenstoff	85,57	84,80	85,06	81,43	81,74
Wasserstoff	11,45	11,38	11,50	11,32	11,27
Sauerstoff	2,98	3,82	3,45	7,25	6,99,

nach welchen Resultaten er der Ansicht ist, dass das ursprüngliche Oel im gereinigten Zustande mit der Formel $C^{40}H^{55}O$, und das zwischen + 200° und 220° davon überdestillirende Oel mit der Formel $C^{30}H^{26}O^{2}$ ausgedrückt werde, welche dann auf Procente berechnet geben:

	$C^{40}H^{55}O$	$C^{30}H^{26}O^{2}$
Kohlenstoff	85,41	81,08
Wasserstoff	11,74	11,71
Sauerstoff	2,85	7,21

Wird das Imperatoriaöl mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, so geht eine farblose, wasserklare,

rosmarinähnlich riechende und aromatisch schmeckende Flüssigkeit über, welche bei der Analyse zusammengesetzt gefunden wurde aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{10}	87,76	88,23
H^{8}	11,76	11,77,

wonach er sie mit der Formel $C^{10}H^{8}$ repräsentirt. Und wird dieser Kohlenwasserstoff mit Chlorwasserstoffsäuregas behandelt, bis er davon nichts mehr absorbirt, so erhält man eine rothgelbe Flüssigkeit, die nach der Destillation mit Wasser und Entwässerung mit Chlorcalcium gewürzhaft riecht und schmeckt, und welche bei der Analyse zusammengesetzt gefunden wurde aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{30}	74,98	75,00
H^{25}	19,86	10,42
Cl	13,28	14,58,

so dass sie durch die Formel $C^{30}H^{25}Cl$ ausgedrückt wird.

Leitet man Chlorgas in das Imperatoriaöl, so entwickelt sich Chlorwasserstoffsäuregas, und man erhält unter starker Entwickelung von Wärme dabei eine gelbe dicke Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser ist. Ebenso verhält sich Brom dagegen.

Oenol (Mesitilol) und dessen Derivate.

Hoffmann [1]) hat Kane's Mesitylen (Oenol Berz., Mesitilol Hoffm.) einer genaueren Prüfung unterworfen. Bekanntlich war man anfangs der Ansicht, dass er durch die Formel $C^{5}H^{2}$ ausgedrückt werde, welche Formel dann später in $C^{6}H^{4}$ verwandelt wurde in Folge der Chlor- Brom- und Nitroverbindungen, welche dieser Körper bilden kann, wiewohl man glaubte,

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXXI, 121.

dass alle diese Verbindungen einen eignen Kohlenwasserstoff enthielten, den man Pteleyl nannte. Cahours Bestimmung des specifischen Gewichts vom Oenylgas veranlasste jedoch nachher die Annahme der Formel $C^{12}H^{8}$ dafür, und der Formel = $C^{12}H^{6}Cl$ für das Product, welches durch Behandlung des Oenols mit Chlor gebildet wird. Kane's Beobachtung, dass das Oenol bei + 135° siedet, rief dann ein Misstrauen zu dieser Formel herbei, indem man sich erinnerte, dass Benzol (Benzin Berz.) bei + 80° siedet, und dass ein höherer Wasserstoffgehalt den Siedepunkt vielmehr zu erniedrigen pflegt. Inzwischen giebt Hoffmann an, dass dieser Siedepunkt noch höher sey, und dass er nach mehrfachen Rectificationen selbst zwischen + 155° und + 160° falle. Dadurch, dass er Brom tropfenweise zu Oenol in der Kälte und auf die Weise setzte, dass das Oenol immer im Ueberschuss blieb, bekam er eine krystallinische Masse, welche durch Wasser sehr leicht von Bromwasserstoffsäure gereinigt werden konnte, und welche durch Umkrystallisation rein und in weissen Nadeln angeschossen erhalten wurde. Die auf diese Weise gebildete Verbindung nennt Hoffmann *Tribrommesitilol* (in Folge seiner Ansicht, dass das Oenol der Formel $C^{18}H^{12}$ entspreche, worüber nachher berichtet werden soll). Sie lässt sich ohne Zersetzung verflüchtigen und wird im Sieden nicht durch Kali oder Ammoniak angegriffen. Bei der Analyse fand er die von Cahours schon früher dafür angegebene Zusammensetzung bestätigt, welche sich mit der Formel $C^{18}H^{9}Br^{3}$ ausdrücken lässt.

Durch Behandlung des Oenols mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure oder mit rauchender Salpetersäure hatte schon Cahours eine

krystallisirte Verbindung erhalten, welche durch Umkrystallisiren mit Alkohol oder durch Sublimation in fast silberglänzenden Krystallen erhalten werden kann. Hoffmann empfiehlt die Umkrystallisation mit Aceton (Oenyl-Alkohol Berz.) auszuführen, weil sie darin weit leichter löslich ist als in Alkohol und in Aether. Er bestätigt ferner durch seine Analyse die schon von Cahours dafür gefundene Zusammensetzung, aber er giebt dafür nach Substitutions-Ansichten eine andere Formel, nämlich $C^{18}\frac{H^{9}}{\dddot{N}^{5}}$, und er nennt sie *Trinitromesitilol*. Behandelt man dagegen das Oenol mit einer mittelmässig starken Salpetersäure, so erhält man eine andere Stickstoffverbindung in feinen, zuweilen zolllangen Nadeln, welche sich nach dem Waschen mit Wasser weit leichter, als die vorhergehende, in Alkohol auflöst, wiewohl sie derselben im äusseren Ansehen und in Betreff der Eigenschaft, dass sie sublimirt werden kann, sehr ähnlich ist. Nach den Bestimmungen des Gehalts an Kohlenstoff und Wasserstoff darin entspricht sie der Formel $C^{16}H^{10}N^{2}O^{8}$, welcher aber Hoffmann die Gestalt von $C^{18}\frac{H^{10}}{\dddot{N}^{2}}$ giebt und den Namen *Dinitromesitilol*. Diese Verbindung ist es, woraus Maule das Nitromesidin (S. 331) dargestellt hat. Auch ist es hauptsächlich dieses sogenannte Dinitromesitilol, worauf Hoffmann seine Annahme stützt, dass die Formel für das Oenol = $C^{18}H^{12}$ sey, wobei er, wie wir gesehen haben, der Substitutions-Theorie in so fern ein völliges Stimmrecht einräumt, dass er 2 Doppelatome Wasserstoff durch 2 Atome $\dddot{N}$ substituirt annimmt. Inzwischen stimmt auch diese Formel nicht mit der

Beobachtung überein, welche man in Betreff der specifischen Gewichte für alle bis jetzt mit grösserer Genauigkeit untersuchten Kohlenwasserstoffe gemacht hat, dass 1 Atom Kohlenwasserstoff 4 Volumen Dampf entspricht, denn in dem hier in Rede stehenden Fall würde, zufolge Cahours' Bestimmung des specifischen Gewichts von Oenylgas, 1 Atom von diesem 6 Volumen Dampf entsprechen. Ich will meinerseits über die Formeln für die durch Einwirkung von Salpetersäure aus dem Oenol hervorgebrachten Stickstoff-Derivate keine neue Hypothesen aufstellen, da sie, mit Ausnahme der Verwandlung des Dinitromesitilols in Nitromesidin, noch nicht genau studirt worden sind, aber ich glaube doch, dass diese Formeln in Zukunft wesentlich umgeändert werden müssen, weshalb die hier angegebenen bis auf Weiteres als nur empirische Ausdrücke angesehen werden mögen. Eine Bestätigung der Formel $C^{18}H^{12}$ für das Oenol, die sich aber nur auf eine Substitutions-Ansicht stützt, hat Hoffmann in der Bildung und Zusammensetzung einer von ihm entdeckten und *Mesitilol-Schwefelsäure* genannten Verbindung zu finden geglaubt. Behandelt man nämlich das Oenol mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte, so bildet sich eine rothbraune Flüssigkeit, welche, wenn man sie der Luft aussetzt, krystallinisch wird, und welche, wenn man sie mit Wasser verdünnt, dann mit kohlensaurem Bleioxyd sättigt, filtrirt und verdunstet, ein Bleisalz giebt, welches in Wasser und in Alkohol äusserst leicht löslich ist, und welches nach der Entfärbung mit Thierkohle in weissen Nadeln anschiesst, die bei der Analyse zusammengesetzt gefunden wurden aus:

	Gefunden		Berechnet
Pb	33,95	34,15	34,22
C^{18}	35,66	—	35,69
H^{11}	3,81	—	3,63
S^2	—	—	10,58
O^6	—	—	15,08

Dieses Salz, welches jedoch völlig den Salzen der Cumidschwefelsäure und Benzidschwefelsäure entspricht, darin nämlich, dass auch bei der Bildung dieser Säuren 1 Doppelatom Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff aus dem Cumin oder Benzin austreten, repräsentirt Hoffmann mit der Formel $Pb\ddot{S} + C^{16}\frac{H^{11}}{S}$, welche andeutet, dass darin 1 Aequivalent Wasserstoff durch 1 Atom schweflige Säure ersetzt worden ist. Die Zusammensetzung der Säure selbst, welche $\dot{H}\ddot{S} + C^{18}H^{11}SO^2$ zu seyn scheint, ist also vollkommen der von der Cumidschwefelsäure [1]) und von der Retinylschwefelsäure [2]) gleich, aber in wie weit sie mit einer derselben identisch ist, erhellt noch nicht aus den Untersuchungen, welche bis jetzt mit allen diesen Säuren angestellt worden sind.

Schwefelcyanbenzoyl und dessen Zersetzung.

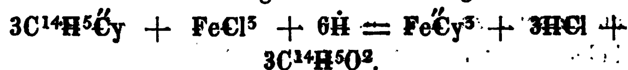
Quadrat [3]) giebt an, dass wenn man Bittermandelöl mit Schwefelkohlenstoff und Ammoniak vermischt, sich zwei Schichten bilden, in deren unterer alles Bittermandelöl enthalten ist. Die obere Schicht färbt sich jedoch allmälig durch ihre ganze Masse hindurch roth, und setzt an ihrer Oberfläche ein gelbes Harz ab, und dieses geht besonders rasch vor sich, wenn man die rothe Flüssigkeit mit einer Säure versetzt,

1) Jahresb. XXII, 308.
2) Das. S. 511.
3) Ann. der Chem. und Pharm. LXXI, 13.

wodurch sich der gelbe Körper unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff abscheidet. In der unteren Schicht setzen sich nach 2—3 Tagen Krystalle ab; lässt man aber diese längere Zeit in der Flüssigkeit liegen, so verschwinden sie allmälig wieder. Nach dem Pressen zwischen Löschpapier und Waschen mit Aether sind die Krystalle farblos und prismatisch, dem grössten Theil nach aber Körner. Diese Krystalle lösen sich, wiewohl nicht ohne Zersetzung in Alkohol und in Aether auf, und aus der Aetherlösung setzen sich dann nadelförmige Krystalle ab, und in der Luft färben sie sich gelb. Die Krystalle wurden zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{16}	65,12	65,10	65,30
H^5(Verlust)	3,87	—	3,40
N	9,40	—	9,52
S^2	21,88	21,61	21,77

welche Zusammensetzung Quadrat mit der Formel $C^{16}H^5NS^2$ ausdrückt. Der Körper kann aber danach als die Schwefelcyanverbindung des Benzoyls angesehen werden, so dass man also der Formel die Gestalt von $C^{14}H^5 + C^2NS^2$ geben muss, und daher nennt er diese Verbindung Schwefelcyanbenzoyl, indem er das Benzoyl der Formel $C^{14}H^5$ entsprechend betrachtet. Diese Ansicht findet er durch die Eigenschaft der Verbindung unterstützt, dass ihre Lösung durch Eisenchlorid blutroth gefärbt wird, und dass sie bei der Destillation damit eine ölartige Flüssigkeit liefert, welche Bittermandelöl ist. Die Zersetzung geschieht dann nach folgender Vorstellung:



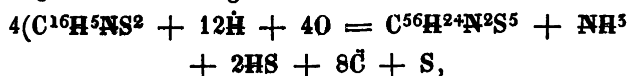
$$3C^{14}H^5\overset{\prime\prime}{Cy} + FeCl^3 + 6\dot{H} = Fe\overset{\prime\prime}{Cy}^3 + 3HCl + 3C^{14}H^5O^2.$$

Kocht man das Schwefelcyanbenzoyl mit wasser

freiem Alkohol, so färbt sich die Flüssigkeit gelb unter Entwickelung von Ammoniumsulfhydrat und Kohlensäure. Aus der Flüssigkeit schiessen darauf beim Erkalten weisse Blätter an, welche durch Waschen mit absolutem Alkohol gereinigt bei der Analyse zusammengesetzt gefunden wurden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{56}	71,80	71,53	71,80
H^{24}	5,20	5,30	5,13
N^{2}	5,90	5,80	5,98
S^{5}	17,77	17,49	17,10,

in Folge dessen Quadrat die Bildung derselben durch folgende Vorstellung erklärt:



$$4(C^{16}H^{5}NS^{2} + 12\dot{H} + 4O = C^{56}H^{24}N^{2}S^{5} + NH^{3} + 2HS + 8\ddot{C} + S,$$

mit der Bemerkung, dass $C^{56}H^{24}N^{2}O^{5}$ wiederum selbst zusammengesetzt sey aus $2(C^{14}H^{5} + NH^{2}S) + 2(C^{14}H^{5}) + S$, wovon das $C^{14}H^{5} + NH^{2}S$ ein Benzamid ist, dessen Sauerstoff durch Schwefel ersetzt wäre.

Vermischt man eine warme Lösung von Schwefelcyanbenzoyl in 40procentigem Alkohol mit ein wenig kaustischem Ammoniak und darauf mit Wasser, so setzt sich beim Erkalten ein krystallinisches Pulver daraus ab, welches nur schwierig von der Mutterlauge gereinigt werden kann, welches in Wasser unlöslich ist und welches sich beim Auflösen in Alkohol zersetzt, so dass es nicht umkrystallisirt werden kann. Bei der Analyse wurden Resultate erhalten, wonach die Zusammensetzung ziemlich durch die Formel $C^{36}H^{26}H^{2}S^{2}$ ausgedrückt werden kann.

Das Schwefelcyanbenzoyl fängt schon bei + 100° an zersetzt zu werden. Bei + 120° gehen Schwefelkohlenstoff und Ammoniak weg, während Bittermandelöl überdestillirt. Bei + 150° hört alle Gasentwi-

ckelung auf, und bei + 210° bis 220° kommt die schmelzende Masse ins Sieden, wobei sich im Retortenhalse eine Masse absetzt, die in feinen Nadeln krystallisirt. Unterbricht man die Operation bei dieser Temperatur, so bleibt in der Retorte eine gelbe harzähnliche Masse, in welcher nadelförmige Krystalle vertheilt sind, und welche durch Behandeln mit 40 procentigem Alkohol in einen darin löslichen und in einen darin unlöslichen Körper zersetzt werden. Der unlösliche Körper ist krystallinisch und löst sich wenig in Alkohol. Er zersetzt sich nicht bei + 100°, verändert sich nicht durch Salpetersäure, und er wurde bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{15}	82,54	82,51	82,57
H^{5}	5,26	4,99	4,59
N	12,53	—	12,85.

Quadrat stellt dafür die Formel $C^{15}H^{5}N$ auf, indem er beiläufig auf die grosse Aehnlichkeit mit Laurent's [1]) Benzoylazotid = $C^{14}H^{6}N$ aufmerksam macht, welches sich durch 1 Atom Kohlenstoff weniger unterscheidet.

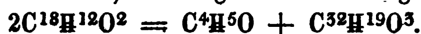
Harze. Balsame mit Kalihydrat.

Scharling [2]) hat einige natürliche Balsame mit kaustischem Kali behandelt. Vermischt man 1 Theil Perubalsam mit 2—3 Theilen Kalilauge von 1,3 specifischem Gewicht, und destillirt man das Gemisch, nachdem es 24 Stunden lang ruhig gestanden hat, so gehen ausser Wasser zwei Flüssigkeiten über, von denen eine leichter und die andere schwerer als Wasser ist. Nach dem Trocknen und Rectificiren stellte sich die leichtere Flüssigkeit als Peruvin und die

1) Jahresb. XXV, 635.

2) Oversigt af Kjobenhavns Vet. Selsk. Forhandl. 1849, p. 9.

schwerere als zimmetsaures Aethyloxyd heraus. Durch Behandlung mit pulverisirtem Kalihydrat und Schwefelkohlenstoff fand Scharling, dass beide Flüssigkeiten, aber jede für sich, die Bildung von Kalium-Aethyloxysulfocarbonat (Xanthogensaurem Kali Zeise) veranlassen, und er giebt dabei an, dass in der Bildung desselben auf die angeführte Weise ein allgemeiner Character der zusammengesetzten Aetherarten bestehe. Da in dem Destillate, welches durch Erhitzen der Kali-haltigen Flüssigkeit erhalten wird, aus welcher sich das Cinnamein abgesetzt hat, wenn man Perubalsam in der Kälte mit Kalilauge behandelt, kein Zimmetsäure-Aether entdeckt werden konnte, und da auch bei der Destillation des Perubalsams mit Wasser kein Zimmetsäure-Aether erhalten wird, während in dem letzteren Falle, gleichwie wenn man den Perubalsam der trocknen Destillation unterwirft, dagegen viel Zimmetsäure erhalten wird, so zieht Scharling daraus den Schluss, dass der Perubalsam keinen Zimmetsäure-Aether fertig gebildet enthalte, sondern dass er durch die Einwirkung des Kali's in der Destillationswärme gebildet werde. Was die Natur des Peruvins anbetrifft, so giebt Scharling an, dass dieser Körper nichts anderes sey als die Aetherart einer neuen Säure, wie folgende Vorstellung ausweist:



$$2C^{18}H^{12}O^{2} = C^{4}H^{5}O + C^{32}H^{19}O^{3}.$$

Behandelt man den flüssigen Storax mit Kalihydrat unter denselben Umständen, wie den Perubalsam, so erhält man ebenfalls eine Aetherart, aber dagegen ist dieses nicht mit Copaivabalsam der Fall. Venetianischer Terpenthin scheint von Kalihydrat keine Einwirkung zu erleiden, setzt man aber nachher Schwefelkohlenstoff hinzu, so erhält man durch Umschütteln eine Salzmasse, welche dem Kaliumsulfo-

carbonat sehr ähnlich ist. Scharling erwähnt bei dieser Gelegenheit, dass das Terpenthinöl gewisse Verschiedenheiten zeige, je nachdem es aus gewöhnlichem oder aus venetianischem Terpenthin erhalten worden sey.

Styracin.

Toël[1]) hat sich mit der Untersuchung des Styracins beschäftigt. Er stellte diesen Körper dazu auf die Weise dar, dass er Storax liquidus mit kohlensaurem Natron destillirte, wodurch Zimmetsäure und Styrol als Nebenproducte erhalten wurden. Aus dem Rückstande wurde das zimmetsaure Natron mit Wasser ausgezogen, und die getrocknete Harzmasse dann mit kaltem Alkohol macerirt, welche den grössten Theil des gefärbten harzähnlichen Körpers auflöste und das Styracin zurückliess, welches dann durch Umkrystallisiren mit einem Gemisch von Alkohol und Aether völlig gereinigt wurde. Es bildet dann lange, farblose, büschelförmig vereinigte Prismen, ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, aber leicht löslich in Aether. Es schmilzt bei + 44° und bleibt darauf beim Erkalten lange Zeit amorph, erstarrt jedoch, wenn man es mit einem spitzen Körper berührt. Bei der Analyse wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden				Berechnet
C^{60}	82,56	82,57	82,61	82,15	82,60
H^{28}	6,12	6,49	6,36	6,16	6,40
O^{6}	11,32	10,94	11,03	11,69	11,00,

was am einfachsten mit der Formel $C^{30}H^{14}O^{3}$ ausgedrückt werden kann, aber Toël ist besonders wegen des Verhaltens zu Kali der Meinung, dass es durch die Formel $C^{60}H^{28}O^{6}$ repräsentirt werden müsse.

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 1.

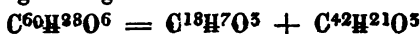
Styron. Toel giebt an, dass er bei der Wiederholung von Simon's Versuchen nicht das von diesem Chemiker dargestellte Styracon [1]) habe erhalten können, sondern dass er dafür einen anderen krystallisirenden Körper bekommen habe, wolchen er Styron nennt. Wird das Styracin mit starker Kalilauge destillirt, so wirken sie erst in höherer Temperatur auf einander ein, indem sich dann zimmetsaures Kali bildet, während ein milchiges Destillat übergeht, aus dem sich das Styron in feinen Krystallnadeln absetzt, wenn man es ruhig stehen lässt. Das davon abgeschiedene Wasser enthält ebenfalls Styron, welches daraus durch Kochsalz oder durch Aether ausgezogen werden kann. Das Styron bildet lange, dünne, seideglänzende Nadeln, riecht angenehm nach Hyacinthen, schmilzt bei + 33°, verflüchtigt sich unverändert in höherer Temperatur, löst sich ziemlich in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether, Styrol, flüchtigen und fetten Oelen. Die in der Wärme gesättigte Lösung desselben in Wasser wird beim Erkalten milchig, indem sich eine Menge von kleinen Oeltropfen daraus abscheidet, die sich aber bald nachher in Krystalle verwandeln. Behandelt man das Styron mit Braunstein und Schwefelsäure, so erhält man Bittermandelöl, gleichwie dieses der Fall ist mit Styracin, wenn man es eben so behandelt. Das Styron wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Berechnet
C^{42}	79,81	80,61	80,17	80,03
H^{25}	7,63	7,62	7,68	7,28
O^5	12,56	11,77	12,15	12,69,

was Toel mit der Formel $C^{42}H^{25}O^5$ ausdrückt, und er betrachtet daher das Styracin als eine, den natürli-

1) Jahresb. XX, 406.

chen Fettarten analoge Verbindung, welche aus Zimmetsäure und einem Körper besteht, der nach der Formel $C^{42}H^{21}O^{5}$ zusammengesetzt ist, wie folgende Vorstellung darlegt:



$$C^{60}H^{28}O^{6} = C^{18}H^{7}O^{3} + C^{42}H^{21}O^{5}$$

Styracin Zimmetsäure Styryloxyd,

und welchen er deshalb *Styryloxyd* nennt, welcher basische Körper bei seiner Abscheidung 2 Atome Wasser bindet und damit in Styron übergeht. Styryloxyd.

Lässt man *Chlor* auf *Styracin* einwirken, zuletzt bei + 100°, so erhält man eine dickflüssige Masse, das *Chlorstyracin*, welche gelb und zähe ist, einen scharfen Geschmack und einen dem Copaivabalsam ähnlichen Geruch besitzt. Das Chlorstyracin ist unlöslich in Wasser, löslich in warmem Alkohol und Aether, und scheidet sich daraus beim Erkalten im amorphen Zustande wieder ab. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus: Chlorstyracin.

	Gefunden		Berechnet
C^{60}	53,64	—	53,19
H^{21}	—	—	3,09
Cl^{7}	35,40	35,60	36,62
O^{6}	—	—	7,10,

was Toel mit der Formel $C^{60}H^{21}Cl^{7}O^{6}$ ausdrückt, mit dem Hinzufügen, dass es als eine Verbindung von 1 Atom Chlorzimmetsäure und 1 Atom Chlorstyryloxyd betrachtet werden könne:



$$C^{60}H^{21}Cl^{7}O^{5} = C^{18}H^{6}ClO^{3} + C^{42}H^{15}Cl^{6}O^{5}$$

Chlorstyracin Chlorzimmetsäure Chlorstyryloxyd.

Behandelt man eine *Lösung von Chlorstyracin in Alkohol mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol*, so bildet sich ein chlorhaltiger ölartiger Körper, und ausserdem chlorzimmetsaures Kali und Chlorkalium, welche letzteren allmälig auskrystallisiren. Wird das Chlorzimmetsäure.

auskrystallisirte Salz mit Spiritus gewaschen, ausgepresst, in siedendem Wasser aufgelöst und die Lösung mit Salzsäure versetzt, so schiesst beim Erkalten die *Chlorzimmetsäure* daraus an. Nach dem Umkrystallisiren bildet diese Säure lange, glänzende Nadeln. Sie reagirt sauer, ist geruchlos, schmilzt bei + 132°, und sublimirt sich in höherer Temperatur. Sie löst sich wenig in kaltem aber reichlich in siedendem Wasser, und wird dabei die Säure im Ueberschuss angewandt, so schmilzt der ungelöste Theil davon zu einem Oel. Von Alkohol und Aether wird sie leicht aufgelöst. Die freie Säure wurde zusammengesetzt gefunden aus:

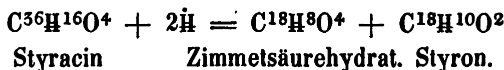
	Gefunden		Berechnet
C^{18}	59,43	59,27	59,33
H^{7}	3,96	4,12	3,82
Cl	19,00	—	19,41
O^{4}	—	—	17,54

$= C^{18}H^{7}ClO^{4}$. Das *Kalisalz* dieser Säure krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättern, und das *Ammoniumoxydsalz* in Nadeln. Das Barytsalz schlägt sich als ein weisses Pulver nieder, wenn man die Lösung des Ammoniumoxydsalzes mit Chlorbarium zersetzt. Es löst sich in siedendem Wasser und scheidet sich beim Erkalten in glänzenden Blättern daraus wieder ab. Nach den quantitativen Bestimmungen des Gehalts an C, H, Cl, $\dot{B}a$ und $\dot{H}$ darin ist es nach der Formel $\dot{B}aC^{18}H^{6}ClO^{3} + \dot{H}$ zusammengesetzt. Das in dieser Formel angezeigte Wasseratom geht daraus bei + 110° weg, worauf das Salz bis zu + 270° nichts an Gewicht verliert. Das *Kalksalz* ist dem Ammoniumoxydsalz ähnlich, aber es ist schwer löslich. Das *Silberoxydsalz* wird, durch doppelte Zersetzung gebildet, in feinen Nadeln erhal-

ten. und es zeigte bei der Analyse einen Gehalt an 40,03 Procent $\dot{A}g$, welcher einem Atomgewicht von 2172 für die wasserfreie Säure entspricht, während das nach der Formel berechnete Atomgewicht = 2176,32 ist.

Die hier erwähnte Chlorzimmetsäure unterscheidet sich wesentlich von dem Product, welches Stenhouse [1]) durch Behandeln der Zimmetsäure mit Chlorkalk hervorgebracht hat. Aber dagegen scheint das ölartige Product, welches bei der Behandlung des Chlorstyracins mit Kali in dem Alkohol aufgelöst bleibt, dem von Stenhouse dargestellten Körper sehr ähnlich zu seyn. Durch vorsichtiges Verdunsten kann der grössere Theil des Alkohols entfernt werden, und Wasser scheidet dann einen braunen ölartigen Körper ab, welcher zu Boden sinkt. Wird dieser Körper mit Wasser destillirt, so bekommt man ihn zwar ziemlich farblos, aber er färbt sich in der Luft bald wieder braun. Er besitzt einen eigenthümlichen Geruch und einen scharfen Geschmack, löst sich bedeutend in Wasser, und verbrennt mit grünlicher Flamme.

Strecker [2]) glaubt jedoch gefunden zu haben, dass Toel's Untersuchungen nach anderen Ansichten aufgefasst werden können. Indem er für das Styron die Formel $C^{18}H^{10}O^{2}$ aufstellt, glaubt er, dass das Styracin mit der Formel $C^{36}H^{16}O^{4}$ repräsentirt werden müsse, und dass es aus diesen dann auf folgende Weise gebildet werde:



$$C^{36}H^{16}O^{4} + 2\dot{H} = C^{18}H^{8}O^{4} + C^{18}H^{10}O^{2}$$

Styracin Zimmetsäurehydrat. Styron.

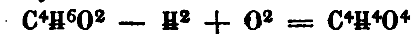
1) Jahresb. XXVI, 454.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 10.

In dieser Beziehung würde das Styron in demselben Verhältnisse zu der Zimmetsäure stehen, wie der Alkohol zu der Essigsäure, denn



$$C^{18}H^{10}O^2 - H^2 + O^2 = C^{18}H^8O^4$$

Styron Zimmetsäurehydrat



$$C^4H^6O^2 - H^2 + O^2 = C^4H^4O^4$$

Alkohol Essigsäurehydrat.

Die Formel des Chlorstyracins würde dann ferner $= C^{36}H^{12}Cl^4O^4$ werden, und nach diesen Formeln hätten dann die hier aufgeführten Körper die folgende procentische Zusammensetzung:

	Styron	Styracin	Chlorstyracin
Kohlenstoff	80,62	81,85	53,79
Wasserstoff	7,45	6,02	3,00
Sauerstoff	11,93	12,13	7,94
Chlor	—	—	35,27

Natürlicherweise können diese Ansichten von Strecker nicht eher angenommen werden, als bis weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand angestellt worden sind.

Tolubalsam. E. Kopp [1]) hat jetzt die erforderlichen Zahlenwerthe in Betreff seiner Untersuchung über den Tolubalsam publicirt, aus welcher schon im Jahresberichte XXVIII, 400 ein Auszug mitgetheilt worden ist. Er hat ferner das Verhalten der Salpetersäure gegen die im Tolubalsam vorkommenden Harze untersucht und gefunden, dass wenn man 1 Theil Tolubalsam mit 4 Theilen Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke destillirt, Bittermandelöl, Cyanwasserstoffsäure und Benzoesäure übergehen, während ein festes und verwandeltes Harz, eine rothgelbe Flüssigkeit und ein festes gelbes Product in Gestalt von flockigen war-

1) Revue industr. XXXIV, 145.

zenähnlichen Körnern in der Retorte zurückbleiben. Dieser letztere Körper geht, wenn man ihn mit etwas mehr Salpetersäure weiter behandelt, in einen gelben Körper über, welcher nichts anderes ist, als eine mit Harz verunreinigte Benzoesäure, die nur durch Sublimation von dem Harz befreit werden kann, aber in Folge welcher Verunreinigung die Benzoesäure sowohl die Eigenschaft zu krystallisiren als auch mehrere andere sie characterisirende Eigenschaften verloren hat.

Copaivabalsam.

Posselt [1]) hat gefunden, dass der bisher als völlig richtig angesehene Character des Copaivabalsams, nach welchem er ein saures Harz, die Copaivasäure enthält, welches sich beim Behandeln mit Ammoniak auflöst und dessen Ammoniumoxydsalz beim Verdunsten krystallisirt, nicht bei einem solchen Balsam stattfindet, welchen er untersuchte, und welcher dessen ungeachtet nicht verfälscht war, und er hat diesen neuen Copaivabalsam genauer studirt. Dieser neue Balsam ist dünnflüssiger und heller gelb, wie der gewöhnliche, aber er riecht wie der gewöhnliche Balsam, und hat 0,94 specif. Gewicht. Behandelt man ihn mit Kali oder Ammoniak, so erhält man immer eine trübe Lösung, und der Balsam setzt sich nach einiger Zeit wieder ab. Von Alkohol wird er nicht, wie der gewöhnliche Balsam aufgelöst, sondern er bildet damit eine milchige Flüssigkeit, was von einem in Alkohol unlöslichen Harz herrührt. Er enthält 82 Procent Oel und 18 Proc. Harz.

Paracopaivaöl.

Wird das in dem Balsam enthaltene Oel mit Wasser daraus abdestillirt, mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt, so hat man ein farbloses, dickflüssiges

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX. 67.

Oel, welches wie Copaivabalsam riecht, einen brennenden Geschmack besitzt, 0,91 specif. Gewicht hat, und bei + 252° siedet, wiewohl dieser Siedepunkt denn in Folge einer stattfindenden Zersetzung höher steigt. Mit Aether lässt sich dieses Oel nach allen Verhältnissen vermischen, aber von Alkohol erfordert es eine bedeutende Menge zu seiner Lösung. Es absorbirt sehr begierig Salzsäuregas und bildet damit eine braune Flüssigkeit, aus welcher aber keine krystallisirte Verbindung erhalten werden kann. Die Analyse desselben gab folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet
C^{10}	88,13	88,2
H^{8}	11,77	11,8.

Es ist also Sauerstoff-frei und gehört in die Klasse von Oelen, welche mit der für so viele flüchtige Oele gemeinschaftlichen Formel $C^{10}H^{8}$ zusammengefasst werden können. Posselt schlägt vor, dasselbe *Paracopaivaöl* zu nennen. Dieses Oel löst Jod ohne heftige Einwirkung auf, aber dagegen wirkt Chlor heftig darauf ein, indem sich unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäuregas eine gelbe klebrige Masse bildet. Concentrirte Schwefelsäure färbt es violett roth. Mit rauchender Salpetersäure explodirt das Paracopaivaöl, aber Salpetersäure von 1,32 specif. Gewicht wirkt erst in höherer Temperatur darauf ein. Kocht man es mit verdünnter Salpetersäure, so bildet sich ein Harz und eine krystallisirbare Säure.

Das Harz des in Rede stehenden Copaivabalsams besteht aus zwei gelben Harzen, von denen das eine in Alkohol löslich und vollkommen neutral ist. Dasselbe löst sich auch in Aether und in Petroleum, aber es kann nicht krystallisirt erhalten werden. Bei der Analyse wurde es zusammengesetzt gefunden aus

	Gefunden	
Kohlenstoff	59,98	60,06
Wasserstoff	8,48	8,27
Sauerstoff	31,54	31,77

Das in Alkohol unlösliche Harz ist ebenfalls gelb und neutral. Es löst sich in Aether und in Petroleum, und enthält in 100 Theilen:

	Gefunden	
Kohlenstoff	81,76	82,12
Wasserstoff	10,56	10,48
Sauerstoff	7,68	7,40.

Oel der Asafoetida.

Hlasiwetz [1]) hat das Oel in der Asafoetida untersucht. Behandelt man die Asafoetida mit starkem Spiritus, so löst dieser das Oel und ausserdem ein Harz daraus auf, während Gummi ungelöst zurückbleibt. Wird die Alkohollösung dann destillirt, so geht das Oel über während das Harz in der Retorte zurückbleibt. Aus 1 Pfund Asa foetida bekommt man ungefähr 1 Loth Oel. Dieses Oel löst sich leicht in Alkohol und in Aether auf, so wie auch nicht unbedeutend in Wasser. Es färbt nicht die Haut roth und reagirt neutral. Lässt man es ruhig stehen, so entwickelt es bedeutend Schwefelwasserstoff. Durch Abkühlen kann es weder in geringeren noch in grösseren Mengen zum Erstarren gebracht werden. Es kocht bei + 135° — 140°, aber es verändert dann seinen Siedepunkt dadurch, dass es unter Abgabe von Schwefelwasserstoff selbst zersetzt wird. Frisch bereitet ist es hellgelb, dünnflüssig und Sauerstofffrei. Es hat einen durchdringenden Geruch, aber in Berührung mit der Luft verändert es sich und nimmt dabei einen anderen Geruch an. Das bei verschie-

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXXI, 23.

denen Bereitungen gewonnene Oel gab bei der Analyse folgende Resultate:

	Gefunden			
	1	2	3	4
C	67,13	64,24	65,46	69,27
H	10,48	9,55	9,09	10,42
S	22,37	25,37	25,43	20,17

Diese Zahlenwerthe erklärt Hlasiwetz in Folge der Verhältnisse und Gründe, welche im Folgenden angeführt werden sollen, auf die Weise, dass sie zwei, in den analysirten Proben nach ungleichen Verhältnissen gemengte Verbindungen, nämlich $C^{12}H^{11}S$ und $C^{12}H^{11}S^2$, ausweisen. Repräsentiren wie dann $C^{12}H^{11}$ mit Asf, so sind die Verhältnisse

Für 1 $= AsfS^2 + AsfS$
2 $= 3AsfS^2 + AsfS$
3 $= 5AsfS^2 + 2AsfS$
4 $= AsfS^2 + 2AsfS$

welche Formeln nämlich, wenn man sie auf Procente berechnet, geben:

	1	2	3	4
C	67,2	64,8	65,2	69,0
H	10,2	10,0	10,0	10,5
S	22,4	25,2	24,8	20,4

Destillirt man das Oel in einer Atmosphäre von Ammoniakgas so setzen sich bei + 150° Krystalle von Schwefelammonium in dem Halse der Retorte ab. Legt man fünffach Schwefelkalium in das Oel bei der Destillation, so geht dasselbe nicht eher als bei + 185° über, aber schon bei + 150°, wenn man einfach Schwefelkalium hineinlegt, und in beiden Fällen entwickelt sich eine bedeutende Menge von Schwefelwasserstoff. Leitet man Chlorwasserstoffsäuregas in das Oel, so verändert es seine Farbe in Roth und

zuletzt in Schwarz, und wird zugleich auch dickflüssiger. Dasselbe findet statt, wenn man Chlorgas hineinleitet, aber dabei wird nicht bloss Chlorwasserstoffsäuregas entwickelt, sondern auch Chlorschwefel gebildet. Mit Kalium bringt das Oel unter Gasentwickelung Schwefelkalium hervor, wiewohl das übrigbleibende Oel immer noch Schwefel-haltig bleibt, und wird das gebildete Schwefelkalium in Wasser aufgelöst, die Lösung mit Essigsäure versetzt und der Schwefelwasserstoff ausgetrieben, so bemerkt man einen Geruch nach Zimmet. Mit Silberoxyd bildet das Oel Schwefelsilber und Wasser, und wird das so behandelte Oel abdestillirt, so scheint das Destillat doch noch dieselbe Zusammensetzung zu haben, wie das ursprüngliche Oel.

Vermischt man die Lösung des Oels in Alkohol mit einer Lösung von Platinchlorid in Alkohol, so bilden sich verschiedene Niederschläge, je nach der Concentration der Lösungen, nach der kürzeren oder längeren Einwirkung aufeinander, und je nach einer höheren oder niederen Temperatur. Folgende drei auf diese Weise gebildete Niederschläge sind analysirt worden: 1) der, welcher beim Vermischen concentrirter Lösungen in der Kälte entstand; derselbe war anfangs hellgelb, wurde aber rothbraun dadurch, dass sich ein dunklerer Niederschlag nachher abschied und den ersteren einmischte; 2) der dunkelrothe Niederschlag, welcher sich zuerst bildete, wenn schwache Lösungen vermischt und dann bis zum Sieden erhitzt wurden, und 3) der hellgelbe Niederschlag, welcher sich nachher absetzte, nachdem der in 2) entstandene Niederschlag abfiltrirt worden war. Die gefundenen und nach den Formeln:

1. $5(AsfS^2 + PtS^2) + 3(AsfCl^2 + PtCl^2) + 6PtS^2$.
2. $6(AsfS^2 + PtS^2) + 2(AsfCl^2 + PtCl^2) + 4PtS^2 + 6PtS$.
3. $7(AsfS^2 + PtS^2) + (AsfCl^2 + PtCl^2) + 2PtS$.

berechneten Zusammensetzungen dieser Platinverbindungen sind:

	Gefundenes Mittel	Berechnet	Gefundenes Mittel	Berechnet	Gefundenes Mittel	Berechnet
C	18,73	19,20	17,51	17,32	24,90	24,94
H	3,17	2,90	3,00	2,64	3,87	3,80
S	17,53	17,04	18,87	18,29	20,26	20,76
Pt	47,70	46,66	52,10	53,34	44,12	44,39
Cl	13,54	14,20	8,68	8,41	6,80	6,11,

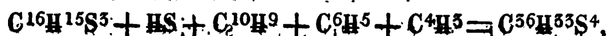
wobei jedoch Hlasiwetz annimmt, dass der in der Formel bezeichnete Ueberschuss von Platinsulfid und Platinsulfuret nur als eine Verunreinigung darin enthalten sei.

Behandelt man das Asafoetidaöl mehrere Male nach einander mit einem grossen Ueberschuss einer Lösung von Bleioxyd in kaustischem Kali (a), bis sich kein Schwefelblei mehr abscheidet, oder schüttelt man es (b) mit einem Ueberschuss von Bleioxyd, oder leitet man schwefligsaures Gas (c) bis zum Ueberschuss hinein, oder leitet man es bei $+ 200^0$ über Natronkalk (d), so erhält man nach einer Rectification mit Wasser ein nach Rosmarin oder nach Lavendel riechendes Oel, welches nach allen diesen ungleichen Bereitungen einerlei Zusammensetzung zu haben scheint, indem Hlasiwetz darin fand:

	Gefundene Mittelzahlen				Berechnet
	a	b	c	d	
C^{48}	60,16	60,76	60,49	60,36	60,52
H^{44}	9,43	9,52	9,36	10,23	9,24
S^9	29,85	—	31,02	29,77	30,24,

welche Resultate er mit der Formel $C^{48}H^{44}S^9$ aus-

drückt, und er erklärt dieselbe dadurch, dass man, da bei der Behandlung des Asafoetidaöls mit Natronkalk sowohl Valeriansäure als auch Metacetonsäure gebildet werden, und wenn man dem ursprünglichen Oel die Formel $AsfS^2 + 2AsfS = C^{36}H^{33}S^4$ gibt, diese theilen kann in



$$C^{16}H^{15}S^3 + HS + C^{10}H^9 + C^6H^5 + C^4H^5 = C^{36}H^{33}S^4,$$

wobei die angegebenen Kohlenwasserstoffe die Radicale für die Valeriansäure, Metacetonsäure und Essigsäure ausdrücken, während HS als weggehend angesehen wird, und der Rest $= C^{16}H^{15}S^3$ mit 3 multiplicirt $C^{48}H^{45}O^9$ gibt, was sich nur um 1 Doppelatom Wasserstoff mehr von der obigen Formel $C^{48}H^{44}S^9$ unterscheidet. Was die Existenz der Radicale dieser 3 Säuren in dem Asafoetidaöl anbetrifft, so hat Hlasiwetz gezeigt, dass wenn man dieses Oel mit Wasser und mit Schwefelsäure kocht, darauf Wasser zusetzt und nun destillirt, aus dem Destillate die Säuren jener Radicale dargestellt werden können, und durch vollständige Analysen der daraus bereiteten Silberoxydsalze hat er dargelegt, dass sowohl Valeriansäure als auch Metacetonsäure dabei auftreten. Durch Behandlung des Oels mit kaustischem Natron hat Hlasiwetz Ameisensäure und Essigsäure erhalten.

Behandelt man das Oel bei + 120° mit kaustischem Natron, so erhält man eine dicke, grünbraune Masse, während sich Schwefelwasserstoff entwickelt und eine geringe Menge Oel überdestillirt. Löst man die grünbraune Masse in Wasser auf, so scheidet sich ein dünnflüssiges und nach Lavendel riechendes Oel ab, welches zusammengesetzt gefunden wurde aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{36}	76,81	76,97	76,8
H^{33}	11,48	11,24	11,7
S^2	11,62	—	11,5,

was der Formel $C^{36}H^{33}S^2$ entspricht.

Vermischt man das Asafoetidaöl tropfenweise mit rauchender Salpetersäure, so scheidet sich darauf beim Verdünnen mit Wasser ein gelbes Harz ab. Destillirt man die Wasserlösung, so kann man in dem Destillate Essigsäure und Metacetonsäure entdecken, während in dem Rückstande keine Oxalsäure vorhanden ist. Chromsäure oxydirt das Asafoetidaöl ebenfalls zu Essigsäure und Metacetonsäure.

Werden concentrirte Lösungen von dem Oel und von Quecksilberchlorid vermischt, so entsteht ein reichlicher, weisser, flockiger Niederschlag, welcher von eingemengtem Schwefelquecksilber grau wird, wenn man ihn nicht sogleich abfiltrirt. Sind die Alkohollösungen warm, so scheidet sich der Niederschlag rascher ab, aber er ist niemals rein weiss. Gleichzeitig mit dem Niederschlage bildet sich eine theerartige Masse, welche sich an den Rändern absetzt, wo der Alkohol wegdunsten kann. Bereitet man von dem angeführten Niederschlage eine hinreichende Quantität, und kocht man ihn mit starkem Spiritus, so scheidet sich aus diesem beim Erkalten ein Salz in mikroscopischen Krystallen ab, welches nach dem Waschen mit Spiritus und Trocknen unter einer Luftpumpe weiss und seideglänzend ist. Die Quantität, welche man von diesem Salz erhält, ist höcht geringe, indem der grösste Theil von dem Niederschlage in dem Spiritus unaufgelöst bleibt. Nach dem Trocknen ist das Salz sehr schwer in Spiritus löslich, in Wasser ist es unlöslich, und Salpe-

tersäure löst auch nur wenig davon auf. Setzt man dagegen auch noch so wenig Salzsäure zu der Salpetersäure, so löst es sich leicht auf. Durch Kalilauge färbt es sich gelb. Die Zusammensetzung desselben repräsentirt Hlasiwitz mit der Formel ($C^{12}H^{10}S^{2}$ + 5HgS) + ($C^{12}H^{10}Cl^{2}$ + HgCl) indem er darin fand:

	Gefunden			Berechnet
C^{24}	14,03	14,10	—	14,65
H^{20}	2,39	2,54	—	2,13
Cl^{3}	10,93	—	—	10,83
Hg^{6}	61,19	62,34	61,08	61,05
S^{7}	11,46	—	—	11,39

Nachdem diese Verbindung vollkommen ausgezogen worden ist, bleibt ein grauweisses Pulver zurück, dessen Zusammensetzung der Formel ($C^{12}H^{10}S^{8}$ + 2HgS) + 4HgCl + 4(HgCl + 2HgS), entspricht, indem er darin fand:

	Gefunden			Berechnet
C^{12}	1,72	1,77	2,22	2,52
H^{10}	0,43	—	0,67	0,39
Cl^{8}	10,68	10,65	10,88	9,95
Hg^{22}	76,49	75,60	76,40	77,05
S^{18}	10,04	—	—	10,09

Das *Harz* der Asafoetida, wie es durch Ausfällung aus seiner Lösung in Alkohol mit Wasser erhalten wird, ist schmutzig weiss und in der Luft färbt es sich rosenroth. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit grüner Farbe auf, und Wasser scheidet es daraus in rosenrothen Flocken wieder ab. Beim Erhitzen in einer Retorte gibt es zuerst Wasser und ein wenig Oel, darauf entwickelt sich Schwefelwasserstoff, und zuletzt destilliren aromatisch riechende Oele über, welche eine grüne, blaue, violette und rothe Farbe haben. Behandelt man diese Oele mit

Kalilauge, so bildet sich eine Lösung, worin man Ameisensäure und Essigsäure entdecken kann.

Das *Gummi* in der Asafoetida ist eine weisse, nach dem Trocknen hornähnliche Masse, welche bei der Destillation Ameisensäure und Essigsäure gibt, aber keine Valeriansäure und Metacetonsäure.

Gutta Percha. Arppe [1]) hat die Gutta Percha untersucht und es dabei wahrscheinlich gemacht, dass dieser Körper nur ein Gemenge von mehreren Harzen ist, die sich auf Kosten eines Kohlenwasserstoffs gebildet haben, dessen Zusammensetzung der Formel $C^{10}H^8$ entspricht. Behandelt man die Gutta Percha mit Wasser, so erhält man eine rothbraune Lösung, welche Salze von Quellsatzsäure mit Talkerde, Ammoniumoxyd, Kali und Manganoxydul enthält. Zieht man die mit Wasser erschöpfte Gutta Percha mit Alkohol von 0,81 aus, so bleibt beim Verdunsten der Lösung ein Gemisch von Harzen zurück, welche sich dem grössten Theil nach in kaltem Aether lösen, mit Zurücklassung eines weissen Pulvers, welches Arppe *Alphaharz* nennt, und welches sich schwer in Alkohol von 0,81 auflöst und sich daraus beim Verdunsten in undeutlichen Krystallblättern absetzt. Aus seiner Lösung in Alkohol wird es durch essigsaures Bleioxyd niedergeschlagen. Es soll erst bei + 200° schmelzen, und es ist nicht analysirt worden. — Die angeführte Aetherlösung lässt beim Verdunsten eine klebrige, hell gelbbraune und halbflüssige Masse zurück, worin ein pulverförmiger Körper eingemengt ist, und behandelt man diese Masse in der Wärme mit absolutem Alkohol, so löst sie sich darin ganz auf, aber mit Zurücklassung des weissen Pulvers, welches eine

1) K. Vet. Acad. Handl. för 1849.

Verbindung von *Deltaharz* mit Kalkerde zu sein scheint. Verdunstet man dann die Alkohollösung, so krystallisirt ein Harz aus, welches *Betaharz* genannt worden ist, während ein anderes Harz, das *Gammaharz* länger aufgelöst zurückgehalten wird. Durch Umkrystallisiren mit Alkohol wird das Betaharz in prismatischen Krystallen erhalten, die bei + 125° zu einer farblosen Masse schmelzen, nicht sauer reagiren und auch nicht durch essigsaures Bleioxyd gefällt werden. Nach der Analyse wird es durch die Formel $C^{40}H^{62}O^{6}$ ausgedrückt. — Das Gammaharz schmilzt bei + 50° und wird dabei gelbbraun. Aus seiner Lösung in Alkohol wird es durch essigsaures Bleioxyd niedergeschlagen, und seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{40}H^{62}O^{5}$. — Das Deltaharz der Gutta Percha wird erhalten, wenn man die Gutta Percha mit Alkohol von 0,81 erschöpft, dann mit Alkohol von 0,83 auskocht, diese Lösung verdunstet und den Rückstand mit kaltem Aether behandelt, wobei Alphaharz und ein bräunlicher noch nicht untersuchter Körper ungelöst bleiben. Beim Verdunsten wird eine klebrige Masse erhalten, die sich in siedendem Alkohol auflöst und daraus beim Erkalten in farblosen sphärischen Körnern wieder absetzt, die das schwerlösliche Deltaharz sind. Dieses Deltaharz schmilzt bei + 175° und erstarrt dann beim Erkalten zu einer farblosen, durchsichtigen spröden Masse. Es ist leicht löslich in Aether, aber schwer löslich in kaltem besonders wasserfreiem Alkohol. Die Lösung desselben in Alkohol wird nicht durch essigsaures Bleioxyd gefällt. Seine Zusammensetzung kann mit der Formel $C^{40}H^{46}O^{8}$ repräsentirt werden. — Verdunstet man die Alkohollösung, woraus sich das Deltaharz abgesetzt hat, so erhält man einen klebrigen

Rückstand, der ein Gemenge von Gammaharz und Betaharz ist, und welcher ausserdem noch einen anderen Körper enthält, der in kaltem Alkohol unlöslich und dem Bienenwachs ähnlich ist, spröde bei + 10°, weich bei + 30° und flüssig bei + 50°. Diesen Körper hält Arppe für denselben, als in welchen sich das Gammaharz in Berührung mit Wasser verwandelt, und welcher vielleicht ein Hydrat des Gammaharzes ist. Der in Alkohol lösliche Theil der Gutta Percha beträgt 13 Procent, während die Hauptmasse von Epsilonharz und Zetaharz ausgemacht wird. Das Gemisch dieser Harze löst sich bis auf einen unbedeutenden Rückstand in Aether auf, wobei das Epsilonharz leichter löslich ist, und also eher aufgelöst wird, als das Zetaharz, welches sich schwerer und daher zuletzt darin auflöst. Das Epsilonharz wird in Gestalt eines weissen Pulvers erhalten, welches bei + 55° schmilzt und darauf beim Erkalten zu einer hellgelben, spröden Masse erstarrt, welche in kaltem Aether leicht löslich ist. Es löst sich auch in siedendem aber wenig in kaltem Alkohol auf. Aus der Lösung in Aether wird es durch Alkohol niedergeschlagen. Die Zusammensetzung dieses Harzes kann mit der Formel $C^{40}H^{62}O^{10}$ ausgedrückt werden. — Das Zetaharz ist eine weisse zusammenhängende, etwas weiche Masse, die sich schwierig pulverisiren lässt. Sie schmilzt bei + 40°, aber in Wasser erweicht sie erst bei + 55°. Nach dem Schmelzen ist sie gelbbraun, und so klebrig, dass sie zu Fäden ausgezogen werden kann. Erhöht man die Temperatur auf + 100° bis + 110°, so färbt sich die Masse dunkler, sie wird braun, verändert aber dabei nicht ihr Gewicht. Dieses Harz macht den Hauptbestandtheil der Gutta Percha aus. Es ist fast unlöslich in kaltem

Aether und schmilzt in siedendem Alkohol, welcher wenig davon auflöst. Es scheint nach der Formel $C^{40}H^{62}O$ zusammengesetzt zu sein.

Bei der trocknen Destillation giebt die Gutta Percha Kohlensäure und Kohlenoxyd, aber im Uebrigen ganz andere Producte wie Caoutchouc, und Arppe beabsichtigt sie in Zukunft zu beschreiben.

Asclepion.

List[1]) hat den während der Blüthezeit in der Asclepias syriaca vorkommenden Milchsaft untersucht, und er hat darin einen eigenthümlichen harzartigen Körper gefunden, welchen er *Asclepion* nennt. Beim Erwärmen des concentrirten dickflüssigen Milchsafts coagulirt Albumin, wobei dasselbe die in dem Saft suspendirten Theile von Asclepion einschliesst. Behandelt man das Coagulum mit Aether, so erhält man eine klare Lösung, die beim Verdunsten einen krystallinischen Rückstand gibt, und wird dieser Rückstand mit wasserfreiem Aether behandelt, so bleibt ein anderer Körper ungelöst zurück, während sich das Asclepion auflöst und dann beim Verdunsten des Aethers in blumenkohlähnlichen weissen Massen wieder anschiesst. Das Asclepion ist geruch- und geschmacklos, löst sich leicht in Aether, weniger leicht in Terpenthinöl, Petroleum und concentrirter Essigsäure. Von Kalilauge wird es weder verändert noch aufgelöst. Es schmilzt bei + 104° und wird dabei amorph. Beim Erhitzen färbt es sich gelb und wird zersetzt, ohne dass sich etwas sublimirt. Das über Schwefelsäure getrocknete Asclepion wurde bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{40}	74,852	74,514	74,576
H^{34}	10,767	10,452	10,532
O^{6}	14,381	15,034	14,892

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX, 125.

Es ist also eben so zusammengesetzt, wie wasserfreie Camphersäure, inzwischen ist List wegen der Analogie mit Lactucon der Ansicht, dass es mit der Formel $C^{40}H^{34}O^{6}$ repräsentirt werden müsse.

Farbstoffe. Krapp.

Schunck[1]) hat seine Untersuchungen über die Farbstoffe im Krapp fortgesetzt, wodurch jedoch die im vorigen Jahresberichte, S. 400 angeführten Resultate nur wenige und unbedeutende Zugaben gewonnen haben.

Gerhardt[2]) hat dagegen darauf aufmerksam gemacht, dass Schunck's Alizarinsäure fast dieselbe Zusammensetzung besitzt wie die bereits bekannte Naphtalinsäure (Phtalinsäure Laurent), und dass die Zusammensetzung der Pyrolizarinsäure mit der für die wasserfreie Naphtalinsäure übereinstimmt. Dadurch dass er diese beiden Säuren in Ammoniumoxydsalze verwandelte und diese dann erhitzte, hat er auch aus beiden Salzen ein Product erhalten, welches sich bis zu dem Grade identisch und als Naphtalimid herausstellte, dass er darin eine neue Bestätigung erkennt, um beide Säuren für einerlei zu erklären. Diese Identität zwischen Alizarinsäure und Naphtalinsäure soll auch von Strecker[3]) beobachtet worden sein. Inzwischen können Schunck's bis jetzt gemachten Bestimmungen und Untersuchungen des Alizarins noch nicht mit diesen Verhältnissen in Uebereinstimmung gebracht werden, weshalb wir gar sehr wünschen müssen, dass die chemischen Verhältnisse des Krapps

1) Phil. Mag. XXXV, 204. — Journ. für pract. Chem. XLVIII, 299.

2) Revue scientif. XXXIV, 220. 222.

3) Jahresb. für die Chem. etc. von Liebig und Kopp. 1847 und 1848, S. 773.

zum Gegenstande neuer und gründlicher Studien gemacht werden.

Stein[1]) hat sich mit der Untersuchung eines kürzlich in den Handel gekommenen gelben Farbstoff beschäftigt, welcher *Wongsky* genannt worden ist, und welcher von den Fruchtkapseln einer in Batavia wachsenden und in die Familie der Gentianeen gehörenden Pflanze ausgemacht wird. Dieser Wongsky, welcher ausser den Farbstoff auch Fett, Zucker, Pektin u. s. w. enthält, färbt Wasser stark gelb, aber diese Lösung wird, wenn man sie concentrirt, schleimig und roth. Stein hat die Reactions-Verhältnisse dieser Wasserlösung in mehrfacher Beziehung untersucht, woraus sich aber nur schwierig ein Auszug machen lässt. Baumwollenzeug kann damit schön orangegelb gefärbt werden, besonders wenn man es vorher mit Zinnchlorür gebeitzt hat. Auch können Wolle und Seide damit gefärbt werden, und die damit hervorgebrachte Farbe hat eine gewisse Aehnlichkeit mit der von Orlean, wiewohl sie sich dadurch unterscheidet, dass sie durch Alkalien mehr gelb und durch Säuren und Zinnsalz einen Stich ins Rothe bekommt. Wongsky.

Laurent[2]) hat sich auf's Neue mit der Erforschung gewisser Metamorphosen-Producte des Indig's beschäftigt, und er hat in Folge dessen seine früheren Angaben[3]) in mehrfacher Beziehung berichtigt. In der folgenden Mittheilung seiner Resultate will ich mich der Namen bedienen, welche von Laurent angewandt worden sind, aber dagegen seine Formeln Metamorphosen Producte des Indigo's.

1) Journ. für pract. Chem. XLVIII, 329.
2) Revue scientif. XXXIV, 296. Journ. f. pract. Chem. XLVIII, 159.
3) Jahresbericht XXIII, 471.

in solche verwandeln, wie sie mit den Atomgewichten der Körper in Uebereinstimmung stehen, welche in diesen Jahresberichten überall gebraucht werden.

Das *Indin*, welches er früher als nach der Formel $C^{32}H^{12}N^{2}O^{4}$ zusammengesetzt betrachtete, repräsentirt er jetzt mit der Formel $C^{32}H^{10}N^{2}O^{4}$, indem er darin fand:

	Gefunden		Berechnet
C^{32}	72,90	71,8	73,3
H^{10}	3,88	4,2	3,8,

und jene Formel findet er durch die Zusammensetzung des Kalisalzes bestätigt, welches von dem Indin gebildet wird, wenn man dasselbe mit ein wenig Alkohol durchfeuchtet und nach gelindem Erwärmen eine warme und concentrirte Lösung von Kali in Alkohol zusetzt; beide Körper vereinigen sich dann und bilden eine schwarze Lösung, aus welcher beim Erkalten das Indinkali in kleinen schwarzen Krystallen auskrystallisirt, welche dann mit absolutem Alkohol abgewaschen, ausgepresst und über Schwefelsäure getrocknet werden. Das Indinkali zerfliesst leicht, und es zeigte bei der Analyse einen Gehalt von 11, 5 bis 12 Procent Kalium, während der nach der Formel $C^{52}H^{9}N^{2}O3\dot{K}$ berechnete Kalium-Gehalt 13 Procent entspricht.

Das mit dem Indin in der Farbe übereinstimmende Product, welches durch Behandlung von Indin mit Salpetersäure erhalten wird, und welches *Nitrindin* genannt worden ist, hat Laurent früher als nach der Formel $C^{32}H^{8}N^{4}O^{14}$ zusammengesetzt betrachtet, aber jetzt in Folge einer neuen Analyse, bei welcher er darin fand:

C^{32}	52,1	54,5
H^{8}	2,5	2,3
N^{4}	15,5	15,9
O^{12}	29,0	27,3

ist er der Ansicht, dass es mit der Formel $C^{32}H^{8}\overset{...}{N}^{2}N^{2}O^{4}$ ausgedrückt werden müsse, so dass es also ein Substitutionsproduct von Indin ist, worin 2 Aequivalente Wasserstoff gegen $2\overset{...}{N}$ ausgewechselt worden sind. Wir sehen inzwischen, wie wenig die gefundenen und berechneten Resultate übereinstimmen, was auch bei den vorhin angeführten Indin der Fall ist.

Erwärmt man Isatyd, Sulfisatyd, Bisulfisatyd oder Indin mit einer Lösung von Kali in Alkohol so erhält man im Anfang eine schwarze Lösung, deren Farbe aber dann bald wieder verschwindet und in Gelb übergeht, worauf sie beim Erkalten gelbe, glänzende Krystalle von *Hydrindin-Kali* absetzt. Diese Krystalle, welche Laurent früher als Hydrindin angesehen hat, werden durch Wasser zersetzt, indem dieses das Kali auszieht und das Hydrindin in Gestalt eines weissen Pulvers zurücklässt. Behandelt man die angeführten Krystalle mit siedendem Alkohol, worin vorher ein wenig Kali aufgelöst worden ist, und vermischt man dann die Lösung allmälig mit Wasser, so erstarrt sie beim Erkalten zu einem krystallinischen Gewebe, welches ebenfalls durch Wasser zersetzt wird mit Zurücklassung von Hydrindin in Gestalt eines weissen Pulvers. Ob auch diese Krystalle Kali enthalten, ist nicht untersucht worden. Bei einer theilweisen Analyse des Hydrindin-Kali's fand Laurent:

	Gefunden		Berechnet
C^{64}	60,00	60,00	60,50
H^{27}	4,25	4,30	4,20
K	5,62	5,62	6,15

entsprechend der Formel $C^{64}H^{27}N^{4}O^{15}K$. Aber da dieses Salz beim Trocknen 9 Procent Wasser verliert, worauf das wasserfreie Salz nach der Formel $C^{64}H^{21}N^{4}O^{9}K$ zusammengesetzt seyn würde, so ist Laurent der Ansicht, dass die Formel für das Hydrindin = $C^{64}H^{22}N^{4}O^{10}$ werden müsse, welche Annahme jedoch nicht durch Analyse eine Bestätigung erhalten konnte, weil die quantitativen Bestimmungen immer 25 — 26 Doppelatome Wasserstoff gegen 64 Atome Kohlenstoff gaben.

Bei der Bereitung des Hydrindins aus Bisulfisatyd oder aus Indin durch Kali bekommt man immer einen gelben flockigen Niederschlag, wenn man zu der Flüssigkeit, woraus das Hydrindin abfiltrirt worden ist, eine Säure setzt. Dieser Niederschlag ist dann ein Gemenge von Hydrindin, Schwefel, wenig Indin und von einem neuen Körper, welcher *Flavindin* genannt worden ist. Von diesem Flavindin erhält man jedoch eine grössere Menge, wenn man das Kochen mit Kali etwas länger fortsetzt. Man reinigt es durch Waschen mit Wasser, dem ein wenig Ammoniak zugesetzt worden ist, indem dabei Indin, Schwefel und Hydrindin ungelöst bleiben, während das Flavindin aufgelöst wird und dann aus der Lösung durch Salzsäure ausgefällt werden kann.

Flavindin.

Das Flavindin ist blassgelb, wenig löslich in siedendem Alkohol und schiesst daraus in mikroscopischen Nadeln wieder an. Beim Erhitzen setzt es sich in einen weissen Körper um, der sich zu der Benzoesäure ähnlichen Nadeln sublimirt. Laurent fand

fand darin 72,5 Procent Kohlenstoff und 3,82 Procent Wasserstoff, und er vermuthet daher, dass es eine polymerische Modification von Indin und Indigo sey. — Vermischt man die Lösung des Flevindins in Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd, so entsteht ein gelber Niederschlag, welcher 42 Procent Silber enthält, und welcher von $C^{16}H^{6}NO^{3}\dot{A}g$ ausgemacht zu werden scheint.

Da die Bereitung des *Isatyds* mittelst Schwefelammonium mit einer reichlichen Abscheidung von Schwefel begleitet ist, welcher nicht anders als durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff entfernt werden kann, so schlägt Laurent folgende Bereitungsmethode vor: Pulverisirtes Isatin wird in einem Kolben mit vielem Wasser und etwas Schwefelsäure übergossen; darauf legt man Zink hinein und erwärmt alles gelinde. In dem Maasse, wie sich das Isatin auflöst, vereinigt es sich mit Wasserstoff und geht dadurch in Isatyd über, welches sich in Gestalt eines krystallinischen Pulvers absetzt. Das gebildete Isatyd wird dann mit Alkohol behandelt, um die letzten Reste von Isatin daraus wegzunehmen.

Zuletzt stellt Laurent eine Menge von Formeln für gewisse Metamorphosen-Producte des Indigos und für deren Verbindungen auf, in Betreff welcher ich mich jedoch auf die Hinweisung auf die Abhandlung beschränken muss.

Gyrophora pustulata.

Stenhouse [1]) hat seine Untersuchungen über die Flechten [2]) fortgesetzt, und zwar dieses Mal mit der Prüfung der von Norwegen herstammenden Gyrophora pustulata. Er fand darin nur $\frac{1}{12}$ so viel Farb-

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 218.
2) Jahresbericht XXIX, 429.

stoff wie in der Roccella Montagnei. Der Farbstoff wird aus dieser Flechte am besten durch Maceration mit Kalkmilch ausgezogen. Wird der Auszug dann mit Chlorwasserstoffsäure vermischt, so entsteht ein rothbrauner gallertartiger Niederschlag, den man mit kaltem Wasser auswäscht, gelinde trocknet und nun mit schwachem Spiritus in einer der Siedhitze nahen Temperatur behandelt, um dadurch ein eingemengtes grünes Harz auszuziehen. Das Ungelöste, welches nun eine bedeutend hellere Farbe bekommen hat, wird hierauf mit starkem Alkohol bis nahe zum Sieden erhitzt, die Lösung mit Thierkohle behandelt, noch heiss filtrirt und erkalten gelassen, wobei sich der Farbstoff in kleinen warzenähnlichen Krystallen absetzt, welche durch wiederholtes Auflösen in Alkohol, Behandeln mit Thierkohle und Krystallisiren zuletzt ganz weiss erhalten werden. Den so dargestellten Farbstoff hat Stenhouse *Gyrophorsäure* genannt.

Gyrophorsäure. Diese Gyrophorsäure bildet kleine farblose Krystalle, ist fast unlöslich in kaltem und siedendem Wasser, und schwierig löslich in Aether und Alkohol. Von siedendem Spiritus wird sie weit weniger aufgelöst als Orsellsäure, Erythrinsäure und Lecanorsäure. Ihre Lösungen reagiren nicht auf Lackmuspapier. Kocht man die Säure mit einem grösseren Ueberschuss von Alkalien oder alkalischen Erden, so werden Orcin und Kohlensäure daraus gebildet. Wendet man aber dabei nur eine geringere Quantität Alkali an, so bildet sich, gleichwie dieses mit der Orsellsäure der Fall ist, eine intermediäre, in Wasser lösliche Säure, welche sehr charakteristische saure Eigenschaften besitzt. Mit Chlorkalk giebt die Gyrophorsäure eine schöne rothe Farbe. Von kaltem

wasserhaltigen Ammoniak wird sie kaum aufgelöst, und aus ihrer Lösung in Alkohol wird sie durch Ammoniak niedergeschlagen. Erhitzt man ihre ammoniakalische Lösung in Alkohol, so verwandelt sie sich in eine intermediäre Säure. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{36}H^{18}O^{15}$, indem er darin fand:

	Gefunden			Berechnet
C^{36}	60,81	61,16	61,12	61,02
H^{18}	4,90	5,20	5,00	5,09
O^{15}	34,29	33,64	33,88	33,89

Gyrophorsaures Aethyloxyd wird gebildet, gleichzeitig mit ein wenig Orcin und einem harzartigen Körper, wenn man die Säure mit starkem Alkohol kocht. Dieser Aether löst sich leicht in Wasser, und er wird eben so gereinigt wie die analogen Aetherarten von der Orsellsäure und Erythrinsäure [1]). Bei der Analyse wurde er zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{40}	61,33	61,31	61,39
H^{25}	6,31	6,19	5,87
O^{16}	32,36	32,50	32,74,

was der Formel $C^4H^5O + C^{36}H^{18}O^{15}$ entspricht. Eine entsprechende Methyloxyd-Verbindung soll durch Kochen der Gyrophorsäure mit Holzalkohol erhalten werden.

Die Gyrophorsäure löst sich leicht in überschüssigem Barytwasser und durch Säuren wird sie unverändert daraus wieder abgeschieden. Leitet man Kohlensäuregas in die Lösung derselben in Barytwasser und zieht man den dabei gebildeten Niederschlag mit siedendem Alkohol aus, so setzt sich beim

1) Jahresbericht XXIX, 432.

Erkalten eine Baryt-Verbindung in kleinen weissen Krystallen ab, welche nach der Zersetzung mit einer stärkeren Säure eine von der Gyrophorsäure verschiedene Säure zu geben scheinen.

Eine Lösung der Gyrophorsäure in Alkohol giebt mit neutralem essigsaurem Bleioxyd keinen, aber mit basischem essigsaurem Bleioxyd einen weissen Niederschlag. Stenhouse konnte jedoch diese Verbindung nicht auf einem bestimmten Sättigungsgrade erhalten.

Lecanora tartarea. Durch eine analoge Behandlung, welche hier für die Gyrophora pustulata angeführt worden ist, hat Stenhouse auch aus einer von Norwegen herstammenden Lecanora tartarea eine Säure und aus dieser wiederum eine Aetherart dargestellt, und beide analysirt mit folgenden Resultaten:

	Die Säure		Die Aethyloxyd-Verbindung	
C	60,90	61,20	61,46	61,30
H	5,15	5,10	6,29	6,19
O	33,89	33,70	32,25	32,51.

Aus diesen Resultaten und den im Uebrigen ähnlichen Eigenschaften und Verhältnissen zieht Stenhouse den Schluss, dass die in der Lecanora tartarea vorkommende Säure Gyrophorsäure sey.

Wiewohl nun das gyrophorsaure Aethyloxyd sich in seiner procentischem Zusammensetzung sehr nahe übereinstimmend gezeigt hat mit den Aethyloxyd-Verbindungen der Lecanorsäure, Erythrinsäure, Alphaorsellsäure und Betaorsellsäure, so glaubt Stenhouse doch, dass Schunck's Hypothese, nach welcher alle diese Säuren eine gepaarte Lecanorsäure seyn sollen, nicht wahrscheinlich sey.

Erythromannit. Stenhouse hat ferner den Körper, welchen er früher Erythroglucin oder Pseudoorcin nannte, jetzt

Erythro-Mannit genannt. Zu dieser Namens-Veränderung ist er, wie er angiebt, nicht allein durch die sehr verwandten Eigenschaften, welche Mannit und Erythromannit besitzen, sondern auch dadurch veranlasst worden, dass sie analoge Körper hervorbringen, wenn man sie mit rauchender Salpetersäure behandelt. Setzt man nämlich pulverisirten Erythromannit in kleinen Portionen zu kalter rauchender Salpetersäure, so löst er sich mit Entwickelung von Wärme darin auf, und setzt man dann ein der Salpetersäure gleiches Volum Schwefelsäure hinzu, so erstarrt das Gemisch bald zu einem Brei von Kry- Krystallen. Wird dieser auf ein Asbest-Filtrum gebracht, nach dem Abtropfen mit Wasser ausgewaschen, ausgepresst und mit heissem Alkohol umkrystallisirt, so erhält man grosse glänzende Blätter. Das so hervorgebrachte Product nennt Stenhouse *salpetersauren Erythromannit*. Es schmilzt bei + 61°, und krystallisirt einige Grade darunter. Einige Grade darüber entzündet es sich. Vermischt man es mit Sand und schlägt man mit einem Hammer darauf, so explodirt das Gemisch sehr heftig. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Salpetersaurer Erythromannit.

	Gefunden		Berechnet
C^{11}	16,56	16,68	16,75
H^{9}	2,46	2,50	2,27
N^{5}	17,83	17,83	17,98
O^{31}	63,15	62,99	63,00,

was Stenhouse durch die Formel $C^{11}H^{9}N^{5}O^{51}$ repräsentirt, und da er jetzt für den Erythromannit die Formel $C^{11}H^{14}O^{11}$ aufstellt, nach welcher dessen procentische Zusammensetzung die folgende seyn würde:

C^{11}	39,29
H^{14}	8,33
O^{11}	52,38,

und da er ferner für den Mannit die Formel $C^{12}H^{14}O^{12}$ und für den salpetersauren Mannit nach Domonte's und Ménard's Bestimmungen die Formel $C^{12}H^{9}N^{5}O^{32}$ annimmt, so stellt er alle diese Körper in folgender Art zusammen:

Mannit . . $C^{12}H^{14}O^{12}$

Salpetersaurer Mannit . . . $C^{12}H^{9}O^{7} + 5\ddot{\ddot{N}}$

Erythromannit $C^{11}H^{14}O^{11}$

Salpetersaurer Erythromannit . $C^{11}H^{9}O^{6} + 5\ddot{\ddot{N}}$.

Diese Zusammenstellung hat jedoch keinen Werth, in sofern die Formel für den Nitromannit unrichtig ist, aber sie macht doch das Princip für die Benennungen Erythromannit und salpetersauren Erythromannit aus, und deswegen kann auch bei der Annahme dieser Namen in der Gegenwart noch ein grosses Fragezeichen gesetzt werden.

Peucedanin. Bothe[1]) hat den in der Wurzel von Peucedanum officinale vorkommenden krystallisirbaren Körper, welcher *Peucedanin* genannt worden ist, untersucht. Nach ihm wird das Peucedanin am besten auf die Weise dargestellt, dass man die Wurzel zerstösst, mit 90 procentigem Alkohol einige Zeit digerirt und damit zuletzt bis zum Kochen erhitzt. Aus der filtrirten Lösung krystallisirt das Peucedanin beim Verdunsten aus. Es wird dann mit schwachem Spiritus von einem braunen Harz befreit. Die letzteren Alkohol-Extracte enthalten mehr von der eingemengten unreinen Masse, als das erste Extract, weshalb das Peucedanin am besten aus diesem dadurch bereitet wird, dass man dasselbe so lange mit Wasser versetzt, als sich der gebildete Niederschlag noch wieder auflöst,

1) Journ. für pract. Chem. XLVI. 371. Ann. der Chem. und Pharm. LXXII, 308.

und dann erkalten lässt, wobei das Peucedanin daraus anschiesst. Hierauf reinigt man das Peucedanin durch Auflösen in kaltem Aether, wobei ein wenig Oxypeucedanin unaufgelöst bleibt, nach dessen Abfiltriren man die Lösung krystallisiren lässt. Die nach älteren Angaben bereits bekannten Eigenschaften des Peucedanins hat Bothe noch durch folgende vermehrt. Es krystallisirt aus dem Aether in glänzenden farblosen Prismen, welche dem rhombischen System angehören. Die Krystalle schmelzen bei + 75° ohne etwas an Gewicht zu verlieren, und bei + 130° wird die geschmolzene Masse braun, indem sich ein geringes Sublimat bildet. Bei der Analyse wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{24}	70,45	70,62	70,59
H^{12}	6,05	5,98	5,89
O^{6}	—	—	23,52

wonach es am einfachsten mit der Formel C^4H^2O ausgedrückt werden kann, aber Bothe hält, besonders wegen der Metamorphosenproducte, die Formel $C^{24}H^{12}O^6$ als die wahrscheinlichste. Es glückte Bothe nicht, zwischen Peucedanin und einer Base eine bestimmte Verbindung hervorzubringen. Das Peucedanin löst sich unverändert in Alkalien und wird durch Säuren daraus wieder niedergeschlagen.

Beim Auflösen des im Ansehen reinen Peucedanins, wie es durch mehrfache Umkrystallisationen mit Alkohol dargestellt worden ist, in warmem Aether bleibt ein körniger Rückstand, der durch eine hinreichende Behandlung mit kaltem Aether gereinigt werden kann. Dieser Rückstand ist *Oxypeucedanin* genannt und bei der Analyse zusammengesetzt gefunden worden aus: Oxypeucedanin.

	Gefunden		Berechnet
C^{24}	67,81	68,18	68,25
H^{11}	5,15	5,37	5,21
O^{7}			26,52

was der Formel $C^{24}H^{11}O^{7}$ entspricht.

Das Oxypeucedanin schmilzt bei + 140°, und soll, mit Ausnahme dieses Schmelzpunkts und seiner Schwerlöslichkeit in seinen übrigen Eigenschaften dem Peucedanin ähnlich seyn. Da alte Wurzeln mehr Oxypeucedanin enthalten als frische, so zieht Bothe daraus den Schluss, dass das Oxypeucedanin auf Kosten des Peucedanins auf die Weise gebildet werde, dass das letztere 1 Atom Wasser abgiebt und dafür 2 Atome Sauerstoff aufnimmt.

Nitropeucedanin.

Behandelt man das Peucedanin mit Salpetersäure von 1,21 specifischem Gewicht in einer Temperatur von + 60°, so löst es sich zu einer gelben Flüssigkeit auf, und beim Erkalten schiesst eine blättrige Krystallmasse daraus an, welche durch Umkrystallisation mit Alkohol gereinigt werden kann, und welche *Nitropeucedanin* genannt worden ist. Das Nitropeucedanin bildet farblose Krystallblätter, löst sich leicht in Alkohol und Aether, aber es ist unlöslich in Wasser. Es schmilzt bei + 100°, zersetzt sich aber dabei. Aus seiner, aber unrichtig berechneten Analyse zieht Bothe den Schluss, dass das Nitropeucedanin nach der Formel $C^{24}H^{10}NO^{9}$ zusammengesetzt sey. — Bei der Behandlung des Peucedanins mit Salpetersäure soll nach Bothe gleichzeitig ausser dem Nitropeucedanin auch Styphninsäure gebildet werden, was aber nicht durch die Analyse des styphninsauren Silberoxyds, welche er mittheilt, bestätigt wird.

Leitet man Ammoniakgas bei + 100° über Oxypeucedanin, so erhält man ein in siedendem Alkohol

lösliches Product, welches daraus beim Erkalten in diamantglänzenden Prismen anschiesst, welche dem rhombischen System angehören. Für dieses Product hat nun Bothe den Namen *Nitropeucedaninamid* vorgeschlagen, weil er es bei der Analyse nach der Formel $C^{24}H^{12}N^{2}O^{8}$ zusammengesetzt fand. Inzwischen hat er diese Formel in keiner Weise durch die quantitativen, aber fehlerhaft berechneten Bestimmungen bestätigt, welche von ihm angestellt wurden, um die Menge von aufgenommenem Ammoniak und von abgegebenem Wasser zu erforschen, wenn die Verbindung auf folgende Weise entstanden wäre:



$$C^{24}H^{10}NO^{9} + NH^{3} - \dot{H} = C^{24}H^{12}N^{2}O^{8}.$$

Bödecker[1]) hat Columbin bereitet, indem er die Columbowurzel (von Cocculus palmatus) mit 70procentigem Alkohol auszog, den Spiritus aus der Lösung vollständig wieder abdestillirte, den Rückstand mit etwas Wasser vermischte und ihn dann mit Aether schüttelte, was er so oft wiederholte, als der Aether noch Columbin auszog. Ausser dem Columbin löst der Aether auch fettes Oel auf; aber dieses fette Oel bleibt grösstentheils in der geringeren Menge von Aether aufgelöst, wenn man die Lösung darin zum Krystallisiren des Columbins nur bis zu einem gewissen Grade verdunstet. Den Rest des Oels entfernt man aus dem Columbin durch wiederholte Umkrystallisirungen desselben mit Aether, bis es sich beim Erhitzen mit Essigsäure völlig auflöst und dabei keine Oeltröpfchen mehr abscheidet. Bödecker hat das Columbin bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus: Columbin.

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX, 37.

	Gefunden		Berechnet
C^{42}	65,11	65,29	65,33
H^{22}	5,95	6,01	5,68
O^{14}	28,94	28,70	29,09.

Bei seinen Versuchen konnte er jedoch keine sichere Kenntniss von dem Atomgewicht dieses Körpers bekommen, aber er vermuthet doch in Bezug auf die Körper, worüber ich sogleich weiter Bericht erstatten werde, welche ebenfalls aus der Familie der Menispermeen herstammen, und welche auch 42 Atome Kohlenstoff enthalten, dass die Zusammensetzungsformel für das Columbin am wahrscheinlichsten = $C^{42}H^{22}O^{14}$ sey.

Berberin. Das *Berberin,* welches Bödecker [1]) schon früher in der Columbowurzel fand, bereitet er jetzt auf die Weise, dass er das zur Trockne verdunstete Alkohol-Extract von der Columbowurzel mit warmem Kalkwasser auszieht, und die dadurch erhaltene braunrothe Lösung mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt, wobei sich ein amorpher Körper daraus niederschlägt. Setzt man dann mehr Chlorwasserstoffsäure zu der filtrirten Flüssigkeit, so schiesst daraus in einigen Tagen salzsaures Berberin an, welches dadurch gereinigt wird, dass man es in 85procentigem Alkohol löst und diese Lösung mit Aether vermischt, welcher das Salz in Gestalt eines hochgelben Pulvers abscheidet. Das bei + 110° getrocknete Salz fand Bödecker bei der Analyse zusammengesetzt aus:

	Gefunden von Bödecker aus Cocculus palmatus	Gefunden von Fleitmann aus Berberis vulgaris		Berechnet
C^{42}	62,78	62,89	62,53	62,81
H^{20}	5,07	5,44	5,67	4,97
Cl	9,06	9,13	9,80	8,83

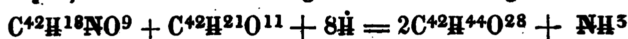
1) Jahresb. XXIX, 464.

$= C^{42}H^{15}O^{9}NH^{4}Cl + \dot{H} =$ *ber*AmCl $+ \dot{H}$, und diese Formel ist durch die Bestimmung des Gehalts an Platin in dem Doppelsalz davon bestätigt worden, welche diesen Gehalt zu 17,58 Procent herausstellte. Dieser Gehalt entspricht der Formel $C^{42}H^{15}O^{9}NH^{4}Cl + PtCl^{2}$, welche einen Platingehalt von 17,53 Procent voraussetzt. Behandelt man das Berberin mit Kalkhydrat, so giebt es schon bei der Destillations-Temperatur Chinolin.

Columbosäure.

Der bei der Behandlung des Extracts mit Kalkwasser ungelöst gebliebene Theil, welcher, wie im Vorhergehenden angeführt worden ist, bei der Bereitung des Berberins erhalten wird, enthält eine eigenthümliche Säure, welche Bödecker *Columbosäure* nennt. Nach der Reinigung von eingemengtem Columbin wird die Columbosäure als eine gelbe firnissähnliche Masse erhalten, die sich nicht in Wasser auflöst, aber leichter in Essigsäure und sehr leicht in Aether. Sie schmeckt bitter, wird nicht von Salpetersäure angegriffen, aber sie wird von concentrirter Schwefelsäure aufgelöst und durch Wasser unverändert daraus wieder niedergeschlagen. Ihre Lösung in Alkohol wird nicht durch essigsaures Kupferoxyd gefällt, aber dagegen durch essigsaures Bleioxyd. Nach den damit ausgeführten Analysen betrachtet Bödecker die Columbosäure nach der Formel $C^{42}H^{21}O^{11} + 3\dot{H}$ zusammengesetzt. Von diesen 3 Atomen Wasser geht 1 bei + 100° und ein zweites bei + 115° daraus weg. Ihr Bleisalz, welches Bödecker als ein basisches betrachtet, würde nach dieser Formel aus $2C^{42}H^{21}O^{11}\dot{P}b + \dot{H}\dot{P}b + 5\dot{H}$ bestehen. Dasselbe verliert sein Wasser zwischen + 100° und 130°.

Bödecker stellt zuletzt die Frage auf, ob nicht die hier angeführten und in der Columbowurzel vorkommenden Körper unter sich von einander abhängig seyen, und zwar nach folgender Vorstellung:



$C^{42}H^{18}NO^{9} + C^{42}H^{21}O^{11} + 8\dot{H} = 2C^{42}H^{44}O^{28} + NH^{3}$

Berberin. Columbosäure. Columbin.

Pelosin. Im Zusammenhang mit dem hier erwähnten Körper hat Bödecker auch die in der Cissampelos Parreira vorkommende und von Wiggers darin entdeckte Base untersucht, welche zuerst Cissampelin und nachher *Pelosin* genannt worden ist. Dieses Pelosin erhielt er niemals krystallinisch, sondern es blieb bei dem Verdunsten seiner Lösungen in Alkohol und Aether in Gestalt eines amorphen blassgelben Firniss zurück. Bei einer partiellen Analyse fand er die bei + 120° getrocknete Base zusammengesetzt aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{36}	71,94	72,08	72,28
H^{21}	7,22	7,04	7,00
N	—	—	4,68
O^{6}	—	—	16,04,

was mit der Formel $C^{36}H^{18}O^{6}NH^{3}$ = *pel*Ak übereinstimmt.

Das Pelosin vereinigt sich leicht mit Wasser zu einem Hydrat, welches in Aether unlöslich ist. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure ist dasselbe nach der Formel *pel*Ak + $3\dot{H}$ zusammengesetzt, indem er darin 8,21 Procent Wasser fand, während die Rechnung 8,27 Procent fordert. Dieses Wasser geht bei + 120° daraus weg.

Pelosin-Chlorammonium wird auf die Weise dargestellt, dass man Chlorwasserstoffsäuregas in eine Lösung von reinem Pelosin in Aether leitet. Es

schlägt sich dann weiss und flockig nieder und ist, wenn man es mit Aether ausgewaschen, rasch über Schwefelsäure und nachher bei + 110° getrocknet hat, nach der Formel *pel*AmCl zusammengesetzt. Dieses Salz löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, und diese Lösungen trocknen beim Verdunsten zu einem Firniss ein. In der Luft zieht das Salz rasch eine gewisse Quantität Wasser an, welche 2 Atomen entspricht.

Das *Platindoppelsalz*, welches nach dem Trocknen bei + 110° ebenfalls nur theilweise analysirt worden ist mit Resultaten, welche der Formel *pel*AmCl + $PtCl^2$ entsprechen, hat eine blassgelbe Farbe und ist ebenfalls amorph.

Chromsaures Pelosin-Ammoniumoxyd schlägt sich schön gelb nieder, wenn man eine Lösung von Pelosin-Chlorammonium mit saurem chromsaurem Kali versetzt. Beim Trocknen wird es leicht schmutzig gelbbraun und bei + 80° dunkelbraun. Beim Erhitzen über + 100° geht alles Organische weg, wobei sich Leukolin und Carbolsäure entwickeln, mit Zurücklassung von wenig Kohle und Chromoxyd. In Folge der Bestimmung des Gehalts an C, H und $\ddot{C}r$ wurde das über Schwefelsäure getrocknete Salz nach der Formel *pel*Am$\ddot{C}r$ + H zusammengesetzt gefunden.

Endlich stellt Bödecker die Frage auf, ob nicht das Pelosin mit den von Maclagan und Tilley[1]) vor einigen Jahren in der Bebeerurinde entdeckten Bebeerin identisch sey.

Pellutein.

Wird das Pelosinhydrat der Einwirkung des Lichts und der Luft ausgesetzt, so färbt es sich bald gelb, besonders wenn Wasser mitwirkt, und dabei entwi-

1) Jahresb. XXVI, 554.

ckelt sich Ammoniak. Nach beendigter Einwirkung löst sich das gebildete Product nicht mehr in Wasser auf, und bei der Behandlung mit Alkohol bleibt ein bedeutender Theil von einem huminartigen Körper davon unaufgelöst. Beim Verdunsten des Alkohols wird das neu gebildete Product erhalten, welches Pellutein genannt worden ist, in Gestalt einer firniss-ähnlichen Masse, welche dem Pelosin völlig ähnlich ist, mit Ausnahme seiner Unlöslichkeit in Aether und seiner dunkelgelben Farbe. Nach dem Trocknen bei + 100° wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{42}	73,99	73,51
H^{21}	6,18	6,10
N	3,84	4,08
O^{7}	15,99	16,31,

welche Resultate zu der Formel $C^{42}H^{18}O^{7}NH^{3}$ führen. Diese Formel wurde durch die Bestimmung des Platingehalts in dem Platindoppelsalz dieser Base bestätigt, welches nach einer Mittelzahl von 3 Analysen = 17,8 Procent Platin enthält.

Kartoffel-Krankheit.

Griepenkerl[1]) hat die Asche von gesunden und kranken Kartoffeln analysirt, und in der der letzteren eine weit grössere Quantität von Kalkerde und Talkerde gefunden, als in der der gesunden. Er stellt daher die Frage auf, ob dieses nicht von einem geringeren Gehalt an diesen Stoffen in der Erde an den Stellen herrühren könne, wo die Kartoffel vorzugsweise von dieser Krankheit ergriffen werde, und er verspricht, durch weitere Versuche zu erforschen, wie es sich damit verhalten möge.

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX. 354.

Ragsky [1]) hat grüne und gelbe Maulbeerblätter einer quantitativen prüfung in Bezug auf ihren Gehalt an Stickstoff unterworfen, und er hat dabei gefunden, dass die grünen Blätter 3,995 bis 4,06 aber die gelben nur 1,609 bis 2,0 Procent Stickstoff enthalten. Die Untersuchung wurde hauptsächlich in der Absicht angestellt, um zu erfahren, in wie fern beide Blättersorten in chemischer Hinsicht von einander verschieden seien, da man gefunden hat, dass der Seidenwurm, wenn er mit solchen Maulbeerblättern gefüttert wird, welche mit gelben Blättern gemengt sind, stets einer grösseren Sterblichkeit ausgesetzt ist, als wenn man ihn mit bloss grünen Blättern nährt. Da nun in der Seide 17 Proc. Stickstoff enthalten sind, und daher dieser Grundstoff keineswegs als unwesentlich für das Fortkommen des Seidenwurms angesehen werden kann, so glaubt er, dass auf den geringeren Gehalt an Stickstoff in den gelben Maulbeerblättern bei der Ernährung des Seidenwurms eine gehörige Aufmerksamkeit gerichtet werden müsse. Maulbeerblätter.

Scharling [2]) hat in dem Saamen von Agrostemma Githago einen Körper angegeben, welchen er, zur Unterscheidung von Schulze's Agrostemmin, *Githagin* nennt, aber er hat dabei nicht die Frage berührt, ob diese beiden Körper identisch sind oder nicht. Das Githagin wird erhalten, wenn man die Saamen durch Ausziehen mit Aether von fettem Oel befreit, darauf die zurückgebliebene Aetherlösung mit Alkohol von 92° Tr. auszieht, und nun den Rückstand mit Alkohol von 84° Tr. auskocht, die vereinigten Githagin.

1) Wiener Acad. Berichte 1849. Jan. S. 51.

2) Oversigt over det Danske Vid. Selskabs Förhandl, 1849, p. 96.

und filtrirten Alkohol-Abkochungen verdunstet und den Rückstand mit Alkohol von 92° Tr. behandelt. Beim Erkalten dieser letzten Lösungen scheidet sich das Githagin weiss, aber noch unrein ab. Man erhält mehr davon, wenn man die Lösung mit absolutem Alkohol vermischt. Dieses Githagin wird durch Auflösen in Wasser gereinigt, wobei Pflanzenleim ungelöst bleibt; dann wird die filtrirte Flüssigkeit mit neutralem essigsauren Bleioxyd ausgefällt, filtrirt und mit basischem essigsauren Bleioxyd versetzt, wodurch nun Githagin-Bleioxyd niedergeschlagen wird, welches ausgewaschen und in Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Die abfiltrirte Wasserlösung wird verdunstet, bis sich dabei eine gallertartige Masse zu zeigen anfängt. Beim Eintrocken bleibt dann das Githagin in Gestalt einer spröden, gummiähnlichen, gelbbraunen Masse zurück. Ausser diesem Verfahren hat Scharling noch zwei andere Bereitungsmethoden für das Githagin angegeben. Fällt man die concentrirte Lösung des Githagins in Wasser mit Alkohol, so erhält man dasselbe in Gestalt einer weissen stärkeähnlichen Masse, welche im Ansehen zwar der Stärke ähnlich ist, die aber doch einen der Seide ähnlichen Glanz und auf dem Bruch unter einem Mikroscop eine krystallinische Beschaffenheit zeigt. Setzt man das Githagin mehrere Stunden lang einer Temperatur von + 100° aus, so zerspringt es mit vieler Heftigkeit in mehrere Stücke. Beim Verdunsten seiner Lösung in Wasser bleibt es als eine klare, gelbbraune, gummiähnliche Masse zurück, welche unter einem Mikroscope sich vollkommen amorph zeigt. Das Githagin löst sich nur unbedeutend in kaltem und in siedendem absoluten Alkohol und in Aether, aber dagegen ziemlich in 93 procentigem

Alkohol. Schwacher Spiritus löst es leicht auf, und noch leichter ist es in Wasser löslich. Es hat einen brennenden Geschmack, reagirt nicht auf Pflanzenfarben, löst sich mit rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure, und die Lösung färbt sich allmälig blaugrün. Die Lösung des Githagins in 85 procentigen Alkohol gibt eine gallertartige Masse, wenn man sie mit verdünnter Salpetersäure kocht, und diese Masse ist in Wasser unauflöslich, aber löslich in Spiritus. Kocht man das Githagin mit einen Ueberschuss von concentrirter Salpetersäure, so bildet sich ein gelbes Product. Die Lösung des Githagins in Spiritus wird durch salpetersaures Silberoxyd gefällt, aber nicht durch Platinchlorid, salpetersaures Quecksilberoxydul, Sublimat oder Gerbsäure. Das Githagin hat noch nicht auf eine solche Weise dargestellt werden können, dass es nach verschiedenen Bereitungen eine constante procentische Zusammensetzung hatte, auch glückte es nicht, eine bestimmte Verbindung von Githagin und einem unorganischen Körper darzustellen. Das Githagin ist sehr giftig.

Calloud[1]) hat folgende Bereitungsmethode für das Santonin angegeben: Man kocht 10 Kilogrammen Wurmsaamen mit 80 Liter Wasser und 600 Grammen kaustischem Kalk, und wiederholt dieses Auskochen noch einmal. Die filtrirte Abkochung wird bis auf 10—12 Liter verdunstet und mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt, wodurch sich das Santonin und ein harzartiger Körper niederschlägt, welcher letztere durch Behandeln mit 50 Grammen kaustischem Ammoniak ausgezogen wird. Das dabei ungelöst bleibende Santonin wird in Spiritus aufgelöst, Santonin.

1) Journ. de Pharm. et de Ch. XV, 106.

die Lösung mit Thierkohle behandelt und nach dem Filtriren krystallisiren gelassen, wobei man es rein erhält.

Caffee.

Payen[1]) hat in den wissenschaftlichen Journalen des Jahres 1849 eine fast nur neue Auflage der Abhandlungen abdrucken lassen, welche über den Caffee schon früher von ihm mitgetheilt worden waren. Es wäre gut gewesen, wenn er dabei wenigstens Rücksicht auf die Einwürfe genommen hätte, welche ihm wider seine früheren Untersuchungen gemacht worden sind, und welche natürlicherweise immer gegen ältere Arbeiten in einer neueren Zeit gemacht werden können. Aber da auch dieses nicht einmal der Fall gewesen ist, und noch weniger neue Thatsachen angeführt worden sind, so kann man eigentlich keinen Grund erkennen, weshalb die Abhandlung mitgetheilt worden ist.

Saamen von Hedera Helix.

Posselt[2]) hat in der Kürze einige Nachrichten über die Bestandtheile der Saamen von Hedera Helix mitgetheilt, deren fleischiger Theil einen stickstoffhaltigen und dem Emulsin etwas ähnlichen Körper, Fett, zwei eigenthümliche Säuren, Zucker, Pektin und unorganische Salze enthält. Das Fett wird durch Behandeln mit Aether ausgezogen, und dasselbe enthält sowohl Elain als auch Stearin. Das Stearin verseift sich schwierig und es bedarf das Schmelzen mit Kali, wenn die Verseifung vollständig stattfinden soll. Scheidet man dann die fette Säure aus der gebildeten Seife ab, so hat sie folgende Eigenschaften: Sie erstarrt krystallinisch, hat eine schöne weisse Farbe, erstarrt nach dem Umkrystallisiren bei + 30°, treibt

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXVI, 108.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX, 62.

Kohlensäure aus kohlensaurem Natron, und ihr Silbersalz enthält 27,4 bis 27,64 Proc. Silber. — Behandelt man die mit Aether ausgezogene Masse mit Alkohol so löst sich darin eine Säure auf, welche *Hederinsäure* genannt worden ist, und welche sich daraus abscheidet, wenn man den Alkohol bis auf $\frac{1}{4}$ davon abdestillirt. Die abgeschiedene Säure ist jedoch noch nicht rein, sondern gelb, aber wenn die Säure daraus rein dargestellt wird, was jedoch nur einmal und zwar zufälligerweise glückte, so bildet sie weisse Nadeln oder Blätter, welche schwach sauer reagiren, sich nicht in Wasser und in Aether, aber in concentrirtem Alkohol lösen. Die Hederinsäure treibt Kohlensäure aus und bildet neutrale Salze, welche jedoch nicht krystallisirt erhalten werden können, sondern sie bilden geléeartige Massen, welche sich in Alkohol auflösen. Schwefelsäure löst die Hederinsäure mit purpurrother Farbe auf. Bei $+ 100^0$ verliert die Hederinsäure 5,42 Proc. an Gewicht, und in der so getrockneten Säure wurden bei der Analyse 66,43 Proc. Kohlenstoff und 9,41 Proc. Wasserstoff gefunden. Ihr Atomgewicht konnte wegen Mangel an Material nicht bestimmt werden.

Ausser der Hederinsäure kommt noch eine andere Säure in dem Saamen von Hedera Helix vor, welche die Reindarstellung der Hederinsäure sehr erschwert. Wiewohl Posselt diese zweite Säure noch nicht in einem reinen Zustande darzustellen vermochte, so gibt er doch darüber an, dass sie in Wasser, Alkohol und Aether löslich sei. Er bekam sie dadurch, dass er die Saamen mit Essigsäure-haltigem Wasser auskochte, nachdem sie vorher mit Alkohol und Aether behandelt worden waren, die Abkochung mit essigsaurem Bleioxyd ausfällte, und die filtrirte Flüs-

sigkeit mit Ammoniak vermischte, wodurch ein gelber Niederschlag erhalten wurde, den er durch Schwefelwasserstoff zersetzte und darauf die davon abfiltrirte Lösung verdunstete. Die Salze dieser Säure sind gelb gefärbt. Die Säure reducirt die Salze von Silberoxyd und Quecksilberoxydul, und sie bildet mit Baryt, Kalk, Bleioxyd und Quecksilberoxyd unlösliche Verbindungen. Mit einer Lösung von Leim so wie auch mit den Salzen von Eisenoxydul und Eisenoxyd gibt sie keine Fällungen.

Natur der Gährung.

Schubert [1]) hat einige Versuche angestellt, um die Natur der Hefe zu erforschen, und dabei seine Beobachtungen mit denen von älteren Forschern zusammengestellt. Er zieht aus seinen Untersuchungen den Schluss, dass die Hefe nur in Folge ihrer porösen Beschaffenheit wirke, und dass Sauerstoff ursprünglich vorhanden sein müsse, wenn die Gährung ihren Anfang nehmen soll. Schubert führt an, dass er eine Lösung von Zucker mit Platinschwamm, Kohle, Bimstein, Asbest, gebranntem Thon, Thonerde, Eisenoxyd und Pektin in wenig Tagen in Gährung gebracht habe, dass aber davon die beiden zuerst genannten Körper die Gährung immer weit rascher und lebhafter hervorgerufen hätten, wie die übrigen Stoffe. Gegenwart von Salzen, besonders von saurem Ammoniumoxydsalzen, beschleunigen zwar häufig die Gährung, inzwischen verzögert sie dieselbe auch zuweilen. Zuletzt führt Schubert die Resultate von nicht weniger als 67 verschiedenen Weinsorten, so wie auch gewisse Betrachtungen darüber an, welche allerdings ihren Werth haben, die aber hauptsächlich einen technischen Zweck verfolgen, so dass ich glaube,

---

1) Poggend. Ann. LXXVII, 197. 397.

hier keinen Auszug daraus liefern zu müssen, sondern nur die, welche sich specieller für diesen Gegenstand interessiren, auf die Abhandlung zu verweisen.

Despretz [1]) hat die Beobachtung gemacht, dass wenn man Alkohol mit flüssigem Stickoxydul in einem sehr dünnen Glasrohr vermischt, und dieses in ein Gefäss einsenkt, welches einen Brei von fester Kohlensäure und Aether enthält, und dann die ganze Vorrichtung unter die Glocke einer Luftpumpe bringt, der Alkohol dickflüssig wird und seine Durchsichtigkeit verliert. Es scheint selbst, dass er eine kleine Quantität Alkohol in fester Form erhalten habe. Alkohol.

Vergnette-Lamotte [2]) hat Wein einer starken Kälte ausgesetzt. Dabei schied sich zuerst eine feste Masse ab, welche hauptsächlich aus saurem weinsauren Kali bestand mit färbenden und stickstoffhaltigen Körpern, und ausserdem ein flüssiger Körper, welcher bei — 6° erstarrte, und welcher bei der Destillation nur unbedeutende Mengen von Alkohol gab. Nachdem sich diese Körper daraus abgeschieden hatten, war der Wein reicher an Alkohol, aber er kann dann nicht einer Nachgährung unterworfen werden. Auch ist dadurch der Geschmack des Weins verbessert worden. Vergnette-Lamotte's Vermuthung, dass die blättrigen Krystalle, welche sich bei — 6° aus dem Wein absetzen, von bestimmten Verbindungen von Alkohol und Wasser ausgemacht würden, hat sich bei den von Boussingault [3]) darüber angestellten Versuchen nicht bestätigt. Boussingault Wein.

1) Compt. rend. XXVIII, 143.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XXV, 353.
3) Das. S. 363.

hat ausserdem gefunden, dass sowohl weisser Wein, welcher 12½ Procent Alkohol enthält, als auch ein Gemisch von Wasser mit 13 Procent Alkohol beim Gefrieren vollständig erstarren, während Wasser, wenn es 15,20 und 45 Procent Alkohol enthält, bei — 10° nicht zum Gefrieren gebracht werden kann.

Branntwein aus Vogelbeersaft. Liebig[1]) hat die Beobachtung gemacht, dass der Saft aus unreifen Vogelbeeren zuweilen von selbst in Gährung übergeht, und dass nach dieser Gährung durch Destillation fast 4 Procent von einem 40 procentigen Branntwein daraus erhalten werden können. Die Vogelbeeren müssen daher eine bedeutende Menge von Zucker enthalten. Liebig vermuthet, dass die Bildung von Kartoffelfuselöl verhindert werden könne, wenn man Weinbeersaft der Kartoffelmaische zusetzen würde.

Alkoholate. Chodnew[2]) hat einige Beiträge zur Erforschung der Frage geliefert, ob Alkoholate existiren. Er hat dabei die Angaben verändert, welche darüber im vorigen Jahresberichte, S. 155, nach Einbrodt mitgetheilt worden sind. Was zunächst die salpetersaure Talkerde anbetrifft, so krystallisirt sie nicht in langen Parallelepipeden mit quadratischer Basis, sondern in rhombischen Prismen, und sie entspricht immer der Formel $\dot{M}g\dddot{\ddot{N}} + 6\dot{H}$. Bei + 110° bis 115° verliert dieses Salz 3 Atome Wasser, das vierte Wasseratom geht bei + 115 bis 120°, das fünfte zwischen + 120 und + 155° und das sechste bei + 210° daraus weg. Darüber hinaus erhitzt gibt das Salz Salpetersäure ab, und man erhält ein in Wasser unauflösliches basisches salpetersaures Talkerdesalz, zusammen-

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXXI, 122.

2) Daselbst S. 241.

gesetzt nach der Formel $\dot{Mg}^3\ddot{\ddot{N}}$. Die krystallisirte neutrale salpetersaure Talkerde verliert über Schwefelsäure 4 Atome Wasser. Ein Doppelsalz von salpetersaurer Talkerde und salpetersaurem Ammoniumoxyd scheint nicht zu existiren. Um das Alkoholat der salpetersauren Talkerde darzustellen muss das Salz wasserfrei sein, und es ist in Folge einer vollständigen Analyse nach der Formel $\dot{Mg}\ddot{\ddot{N}} + 3C^4H^6O^1$ zusammengesetzt. Das Alkoholat des Chlorcalciums wird durch die Formel $CaCl + 2C^4H^6O^2$ ausgedrückt, und es scheint ausserdem noch eine Verbindung $= CaCl + 2C^4H^6O^2 + 2\dot{H}$ zu existiren. Diese beiden Salze sind vollständig analysirt worden.

Aether. Erklärung der Bildung desselben.

Mohr [1]) ist als Opponent wider die Berzelius'sche Aethyl-Theorie und wider die Weise aufgetreten, in welcher diese Theorie die Bildung von Aether aus Alkohol durch Einwirkung von Schwefelsäure erklärt. Ich will nicht die Einwürfe anführen, welche er gegen diese Theorie gemacht hat, sondern anstatt dessen die Erklärung der Aetherbildung vorlegen, welche **Mohr** als die richtige betrachtet. Von $C^4H^6O^2$ und $2\dddot{S}$ werden $\dot{H}$ und $C^4H^5O^2 + \dddot{S}$ gebildet. Der Körper $C^4H^5O^2$, welchen er *Aldid* nennt, tritt mit der $\dddot{S}$ in Verbindung und bildet damit *Aldidunterschwefelsäure*, aber auf eine solche Weise, dass sich die Elemente darin nachher im Zustande der zusammengesetzten Verbindung $= C^4H^5S^2O^7$ befinden, welche Formel zugleich die rationelle Vereinigungsweise derselben ausdrückt. Die Verbindung $C^4H^5S^2O^7$ wird nachher in erhöhter Temperatur in $2\dddot{S}$ und in 1 Atom Aether $= C^4H^5O$ zersetzt, worauf die so wieder frei gewordene Schwefelsäure von Neuen auf dem Alko-

1) Archiv der Pharm. LVIII, 150. 259.

gefähr das 40fache Volum (von dem Liquidum) eines Gases a hervor, welches ätherartig riecht, mit heller Flamme verbrennt, und welches rasch und vollständig von absolutem Alkohol absorbirt wird. Löst man die in dem Glasrohr zurückgebliebene weisse Krystallmasse in destillirtem Wasser auf, so entwickelt sich daraus ein anderes Gas b, welches in seinen Eigenschaften dem ersteren sehr ähnlich ist.

Um das Gas a von eingemengtem Jodäthyl zu reinigen, und um sich dabei zugleich darüber zu vergewisseren, dass es nicht durch Diffusion mit atmosphärischer Luft verunreinigt sei, liess er es 24 Stunden lang über einer schwachen Lösung von Schwefelkalium stehen. Nachdem es dann noch weiter durch kaustisches Kali gereinigt worden war, hatte es 1,5250 specif. Gewicht. Analytische Untersuchungen stellten dann heraus, dass es ein Gemenge von mehreren Gasen war, procentisch gemengt nämlich aus

Aethyl	50,03
Methyl	25,79
Elayl	21,70
Stickgas	2,48,

nach welcher Zusammensetzung das berechnete specifische Gewicht = 1,5038 sein müsste.

War das Gas b auf die Weise bereitet worden, dass die in dem Rohr zurückbleibende krystallinische Masse nach einer 12 stündigen Ruhe mit Wasser behandelt wurde, so zeigte es sich procentisch zusammengesetzt aus

Elayl	2,78	
Aethyl	74,81	71,97
Methyl	22,41	25,25,

wurde es dagegen sogleich nach beendigter Entwi-

ckelung des Gases a dargestellt, so zeigte es sich bei eudiometrischen Versuchen frei von eingemengtem Elayl, und bestehend nur aus

Aethyl	47,93
Methyl	52,07.

In Bezug auf diese Versuche ist Franckland der Ansicht, dass die Einwirkung des Zinks auf Jodäthyl ganz einfach nach der Gleichung $C^4H^5J + Zn = C^4H^5 + ZnJ$ stattfinde, dass aber das so abgeschiedene Aethyl zugleich auch einem Theil nach zersetzt werde in gleiche Volumina Elayl und Methyl, indem $C^4H^5 = C^2H^2 + C^2H^3$. Ausserdem hält es Franckland für wahrscheinlich, dass das Methyl mit dem Jodzink eine Verbindung in einem bestimmten Verhältnisse eingehe, welche die vorhin angeführte krystallinische Masse constituire. Da Methyl und Elayl wahrscheinlich einen niedrigeren Siedepunkt haben als Aethyl, so versuchte Franckland, ob nicht vielleicht das Gas, welches zuletzt aus dem Rohre hervorströmte, als davon die Spitze abgebrochen wurde, reines Aethylgas sein könne, und diese Vermuthung fand er denn auch durch die Analyse bestätigt, indem dieses Gas sein $6\frac{1}{2}$fache Volum Sauerstoffgas zur Verbrennung erforderte und damit sein 4faches Volum Kohlensäuregas hervorbrachte. Um jedoch zu entscheiden, ob auch das hierbei entwickelte Gas einfach und nicht ein Gemenge von zwei Gasen war, so stellte Franckland Diffusions-Versuche damit an, und dabei fand er, dass sowohl die relativen Verhältnisse zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff nicht verändert wurden, und dass auch das Graham'sche Gesetz: nach welchem die Schnelligkeit, womit ein Gas diffundirt, im directen Verhältnisse zu ihrem Volum und im umgekehrten Verhältnisse zu den Qua-

dratwurzeln ihrer Dichtigkeit steht, für dieses Gas gültig ist.

Das Aethylgas ist farblos, riecht schwach ätherartig, und dieser Geruch verschwindet, wenn man es eine Zeitlang mit rauchender Schwefelsäure in Berührung stehen lässt. Seine Formel ist = C^4H^5. In der Voraussetzung, dass sich 2 Volumen Kohlengas und 5 Volumen Wasserstoffgas zu 1 Volum condensirt haben, ist das berechnete specif. Gewicht für dieses Gas = 2,00394, berechnet nach den Diffusions-Versuchen aber = 2,0481, und durch directe Wägung wurde es = 2,0462 gefunden. Mit Methylgas verunreinigtes Aethylgas lässt sich nicht bei — 18° condensiren, aber bei + 3° lässt es sich in einem Oersted'schen Condensations-Apparate bei 2¼ Atmosphären-Druck verdichten, und es bildet dann ein farbloses, durchsichtiges, dünnflüssiges Liquidum, dessen Siedepunkt also bei gewöhnlichem Atmosphären-Druck bei — 23° C sein muss. Von Wasser wird es nicht aufgelöst. Aber Alkohol löst das Aethylgas leicht auf, und absorbirt dieser sein 18,13fache Volum bei 744^{mm} Druck und bei + 14°,2; setzt man dann ein wenig Wasser hinzu, so geht das Aethyl aus dem Alkohol wieder gasförmig weg. Es verändert sich nicht durch rauchende Schwefelsäure, concentrirte Salpetersäure oder Chromsäure. Mit Schwefel und Jod vereinigt es sich nicht, selbst nicht beim Erhitzen, aber dann bildet sich Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Kohle. Ein Gemisch von 1 Volum Aethylgas und ½ Volum Sauerstoffgas verändert sich nicht, wenn man es bei gewöhnlicher Temperatur über Platinschwamm leitet; erst beim schwachen Glühen beginnt der Platinschwamm zu glühen, und dann bildet sich unter Abscheidung von etwas Kohle Was-

ser und ein Gas, welches wahrscheinlich Grubengas ist. Das Aethylgas wird nicht von Antimonsuperchlorid absorbirt, selbst nicht im Sonnenlicht. Chlor wirkt im Dunklen nicht darauf ein, setzt man ein Gemisch gleicher Volumen von diesem beiden Gasen dem Einfluss von diffusem Licht aus, so vereinigen sie sich augenblicklich zu einer farblosen Flüssigkeit. Brom wirkt ebenfalls auf Aethylgas ein, wenn man es damit dem directem Sonnenlichte und gelinder Erhitzung aussetzt.

Erhitzt man ein Gemisch von gleichen Volumen Wasser und Jodäthyl mit Zink in einem verschlossenen Rohre bis zu + 150°, so findet ebenfalls die Zersetzung statt, aber viel rascher, und wenn man dann nach 2 Stunden unter Schwefelkalium-haltigem Wasser die Spitze des Rohrs abbricht, so strömt ein Gas hervor, welches farblos ist, sich nicht in Wasser löst, aber von Alkohol aufgelöst wird, welches bei + 8°,8 und 665°,5mm Druck sein 1,22fache Volum davon absorbirt. Es hat einen schwachen ätherartigen Geruch, der durch Behandeln mit Alkohol oder Schwefelsäure verschwindet. Bei — 18° wird es noch nicht flüssig. Chlor wirkt im Dunklen nicht darauf ein, aber in diffusem Tageslichte verschwindet bald die Farbe des Chlors. Mit Jod und Schwefel vereinigt es sich nicht, selbst nicht beim Erhitzen. Diese Verhältnisse, so wie auch die procentische Zusammensetzung, welche der des *Methyls* entspricht, weisen aus, dass dieses Gas identisch ist mit dem Methyl, wie es durch Einwirkung von Kalium auf Cyanmethyl oder durch Elektrolyse der Essigsäure erhalten wird. Das Methylgas kann nicht condensirt werden, wenn man es bei + 3° dem Druck von 20 Atmosphären aussetzt.

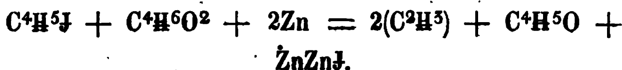
Die weisse Salzmasse, welche in dem Rohre zurückbleibt, hat einen ätherartigen Geruch, aber sie enthält keinen organischen Körper, sondern sie ist nur basisches Jodzink.

Die Bildung des Methyls bei dieser Operation wird durch folgende Vorstellung erklärt:

$$C^4H^5J + \dot{H} = 2(C^2H^5) + \dot{Z}nZnJ,$$

und **Franckland** empfiehlt, auf diese Weise das Methyl zu bereiten.

Wendet man bei dieser Operation Alkohol, anstatt Wasser, an, so bildet sich ebenfalls Methyl, aber dann entsteht gleichzeitig auch Aether, wie die folgende Vorstellung darlegt:



$$C^4H^5J + C^4H^6O^2 + 2Zn = 2(C^2H^5) + C^4H^5O + \dot{Z}nZnJ.$$

Erhitzt man gleiche Volumen Jodäthyl und Aether mit Zink in einem verschlossenen Rohr bis zu + 150° so lange, bis die Zersetzung vollendet worden ist, so erhält man eine dickflüssige, ölartige, nicht erstarrende Masse, und beim Abbrechen der Spitze entwickeln sich nur wenige Cubiczolle Gas, aber nach einem Zusatz von Wasser entwickelt sich eine reichliche Menge von Gas, und abgesehen von einer geringen Menge Stickgas zeigte sich dieses Gas in 100 Theilen gemengt aus:

Aethyl	27,68
Methyl	68,22
Elayl	4,10.

Erhitzt man das Jodäthyl mit Eisen, Blei, Kupfer oder Quecksilber bis zu + 150° — 200°, so zersetzt sich kaum eine Spur davon. Arsenik zersetzt es leicht bei + 160°, und dann bildet sich eine blutrothe Flüssigkeit, welche beim Erkalten in schö-

nen Krystallen anschiesst, welche wahrscheinlich Arsenikjodid = AsJ^5 sind. Beim Abbrechen der Spitze zeigte sich das Rohr luftleer, und es entwickelte sich kein Gas, selbst als dann Wasser hineingebracht wurde. Das überschüssige Arsenik hatte einen dem Antimon ähnlichen Metallglanz. Zinn verhält sich dem Arsenik sehr ähnlich; beim Abbrechen der Spitze entwickelt sich aus dem Rohr kein Gas, selbst nicht, wenn dann Wasser hineingebracht wurde, und dieses Wasser löst nichts von dem beim Erkalten krystallisirten Zinnjodid auf. Kalium verhält sich ähnlich wie Zink, aber da alles Kalium an der Oberfläche Kalihydrat enthält, so findet sich in dem entwickelten Gase immer Wasserstoffgas.

Franckland [1]) hat nachher diese Untersuchungen fortgesetzt und er hat in Folge derselben kurze Nachrichten über eine neue Klasse von organischen Körpern mitgetheilt, welche Metalle, Phosphor u. s. w. enthalten. Er giebt nämlich an, dass wenn man Jodmethyl mit Zink behandelt, sich Methylgas entwickelt, während in dem zur Zersetzung angewandten Rohr ein weisser krystallinischer Rückstand bleibt, der sich beim Behandeln mit Wasser entzündet und Grubengas entwickelt. Wird dieser Rückstand in einer Atmosphäre von trocknem Wasserstoffgas destillirt, so geht eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit über, welche einen durchdringenden und höchst widrigen Geruch besitzt, und welche, wenn sie mit der Luft oder mit Sauerstoffgas in Berührung kommt, sich entzündet und mit einer glänzenden, blaugrünen Flamme verbrennt, wobei Zinkoxyd gebildet wird. Die Verbindung zersetzt Wasser eben so kräftig wie Zinkmethyl.

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXXI, 213.

Kalium, und die Zersetzungsproducte sind Zinkoxyd und Grubengas in dem Atomverhältnisse wie 1:2, woraus folgt, dass sie nach der Formel C^2H^3Zn zusammengesetzt ist, welche Zusammersetzung ausserdem durch eine Analyse bestätigt gefunden worden seyn soll. Die Zersetzung durch Wasser geschieht dann nach: $C^2H^3Zn + \dot{H} = \dot{Z}n + 2CH^2$. Franckland glaubt, dass dieser Körper direct mit Sauerstoff, Chlor u. s. w. vereinigt werden könne, und er nennt ihn als zusammengesetztes Radical *Zinkmethyl*.

Eine analoge Aethyl-Verbindung soll bei der Behandlung des Jodäthyls mit Zink erhalten werden, und die Zersetzung derselben durch Wasser — $C^4H^5Zn + \dot{H} = \dot{Z}n + 2C^2H^3$ — erklärt die Bildung von Methyl bei den vorhin angeführten Versuchen, so wie auch das Verhalten des krystallinischen Rückstandes gegen Wasser und Alkohol.

In Folge dieser Verhältnisse hält es Franckland für wahrscheinlich, dass bei der Behandlung des Jodäthyls mit Arsenik und Zinn diese Metalle mit dem Aethyl zu Kakodyl-ähnlichen Radicalen in Verbindung treten, und dieses um so viel mehr, da das Product von Arsenik einen dem Kakodyl ähnlichen Geruch besitzt. Er glaubt selbst, dass Kakodyl erhalten werde, wenn man Jodmethyl mit Arsenik behandelt. Er hat ferner gefunden, dass die Jodide von Methyl, Aethyl u. s. w. leicht durch Phosphor zersetzt werden, und da sich dabei kein Gas entwickelt, so vermuthet er, dass auf diese Weise phosphorhaltige Basen, welche der von Thénard[1]) entdeckten entsprechen, hervorgebracht werden können, und dass die

1) Jahresb. XXVIII, 313.

rationelle Formel von Thénard's $C^6H^9P = (C^2H^3)^3P$ sey. Daher hält er es für wahrscheinlich, dass in dieser Art die folgenden Verbindungen würden hervorgebracht werden können:

Wasserstoff-Reihe	Methyl-Reihe	Aethyl-Reihe	Butiryl-Reihe
HZn	$(C^2H^3)Zn$*	$(C^4H^6)Zn$*	$(C^6H^7)Zn$
H^2As	$(C^2H^3)^2As$*	$(C^4H^5)^2As$	$(C^6H^7)^2As$
H*Sb*	$(C^2H^3)^xSb$	$(C^4H^5)^xSb$	$(C^6H^7)^xSb$
H^3P	$(C^2H^3)^3P$*	$(C^4H^5)^3P$*	$(C^7H^7)^3P$.

Valyl-Reihe	Amyl-Reihe	Phenyl-Reihe
$(C^8H^9)Zn$	$(C^{10}H^{11})Zn$	$(C^{12}H^5)Zn$
$(C^8H^9)^2As$	$(C^{10}H^{11})^2As$	$(C^{12}H^5)^2As$
$(C^8H^9)^xSb$	$(C^{10}H^{11})^xSb$	$(C^{12}H^5)^xSb$
$(C^8H^9)^3P$	$(C^{10}H^{11})^3P$	$(C^{12}H^5)^3P$,

wovon die, welche mit einem Stern versehen, bereits dargestellt worden sind.

Phosphorsaures Aethyloxyd, Biätherphosphorsäure.

Vögeli[1]) hat das Verhalten der Phosphorsäure gegen Aether untersucht. Bei einer Wiederholung von Zeise's[2]) Versuchen über die Phosphorverbindung, welche in einer Lösung von Phosphor in Aether gebildet werden sollte, glaubt er gefunden zu haben, dass der Phosphor nicht eher eine Wirkung auf den Aether ausübe, als bis er oxydirt worden ist.

Durch die Untersuchungen von Lassaigne, Pelouze und Liebig kennen wir bereits schon eine Aetherphosphorsäure, welche Salze nach der Formel $\dot{r}^2\dot{A}e\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ oder vielleicht richtiger $2\dot{r}^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + \dot{A}e^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ bildet. Vögeli hat nun gefunden, dass wenn man wasserfreie Phosphorsäure mit reinem Aether behandelt, was am besten auf die Weise geschieht, dass man

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX, 180.
2) Jahresb. XXII, 496.

der Säure unter einer Glocke die Dämpfe von Aether oder Alkohol absorbiren lässt, sie in Zeit von 8—14 Tagen wie Syrup dickflüssig wird. Verdünnt man dann diesen Syrup mit Wasser und sättigt man die Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt, so scheidet sich ein schwer lösliches Barytsalz ab, von dem man noch mehr in Gestalt einer krystallinischen Masse bekommt, wenn man die Lösung weiter verdunstet. Sättigt man den mit Wasser verdünnten Syrup mit kohlensaurem Bleioxyd, so bildet sich ein schwer lösliches Bleisalz, nach dessen Abfiltration die Flüssigkeit nach weiterem Verdunsten ein Salz in dem Thein ähnlichen Krystallen giebt, welches sich leicht in kaltem und noch leichter in warmem Wasser, sehr leicht auch in verdünntem Alkohol, aber schwer in kaltem absoluten Alkohol auflöst, während es sich in dem letzteren leicht löst, wenn man es damit erwärmt. Dieses im Ansehen dem Thein ähnliche Bleioxydsalz wurde bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefundenes Mittel	Berechnet
Bleioxyd	43,41	43,44
Phosphorsäure	27,63	27,77
Kohlenstoff	18,36	18,66
Wasserstoff	3,98	3,90
Sauerstoff	6,72	6,23,

was der Formel $\dot{P}b\dot{A}e^2\ddot{\overline{P}} = \dot{P}b^3\ddot{\overline{P}} + 2\dot{A}e^5\ddot{\overline{P}}$ entspricht. Da von dem Aethyloxyd 2 Atome gegen 1 Atom von der unorganischen Base in die Verbindung eintreten, so nennt **Vögeli** die darin enthaltene Säure *Biätherphosphorsäure*. Das *Kalksalz* dieser Säure wurde ebenfalls vollständig analysirt und nach der Formel $\dot{C}a\dot{A}e^2\ddot{\overline{P}} = \dot{C}a^3\ddot{\overline{P}} + 2\dot{A}e^3\ddot{\overline{P}}$ zusammengesetzt gefunden. Dasselbe löst sich leicht in Wasser, schwieriger in verdünntem Alkohol, und nur unbedeutend in

absolutem Alkohol. Es krystallisirt aus Wasser in seideglänzenden Gruppen und aus schwachem Alkohol in Nadeln. — Die Salze von *Talkerde*, *Kupferoxyd* und *Nickeloxydul* sind alle leicht löslich in Wasser; das erstere kann nur schwierig in Krystallen erhalten werden, das Kupfersalz gar nicht, und das Nickelsalz schiesst beim Erkalten einer concentrirten Lösung in Blättern an, welche Krystallwasser enthalten. Das Barytsalz krystallisirt in Nadeln und Blättern.

Wird das angeführte Bleioxydsalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die filtrirte Wasserlösung über Schwefelsäure verdunstet, so erhält man nur einen Syrup, aus dem sich keine Krystalle absetzen.

Erhitzt man das Bleioxydsalz im Oelbade über seinen Schmelzpunkt + 180° hinaus, so zersetzt es sich, mit Entwickelung weisser Dämpfe, die sich in der Vorlage zu einer wasserklaren Flüssigkeit condensiren, während ein sehr unangenehmer Geruch wahrgenommen wird. Geschieht das Erhitzen bis zu + 190° und erhöht man zuletzt die Temperatur bis zu + 200°, bis nichts mehr übergeht, so erhält man am Ende einen Rückstand von ungefähr 57,5 Procent β(pyro)phosphorsaurem Bleioxyd. Das Destillat ist nicht sauer, schmeckt ekelhaft, und lässt sich mit Aether, Alkohol und Wasser vermischen. Es kocht ungefähr bei + 101°. Wird es von anhängendem Wasser dadurch befreit, dass man es eine Zeit lang über geschmolzenem kohlensaurem Kali stehen lässt, so hat sich der Siedepunkt zwar auf + 142°,5 erhöht, aber es ist wahrscheinlich auch dann noch wasserhaltig, wie es nach seiner procentischen Zusammensetzung scheinen will:

	Gefundenes Mittel	Berechnet
Phosphorsäure	38,08	39,15
Kohlenstoff	38,31	39,47
Wasserstoff	8,59	8,22
Sauerstoff	15,02	13,16

was gut mit der Formel $(C^4H^5O)^3\ddot{\ddot{P}} = \dot{A}e^3\ddot{\ddot{P}}$ übereinstimmt, und also ausweist, dass diese Verbindung neutrales «phosphorsaures Aethyloxyd ist, dass sich aber auch noch Wasser darin vorfindet.

Bichlorspirsaures Aethyloxyd.

Cahours [1]) hat bichlorspirsaures Aethyloxyd auf die Weise dargestellt, dass er Chlorgas in spirsaures (salicylsaures) Aethyloxyd einleitete, welches im Wasserbade erwärmt gehalten wurde. Die Flüssigkeit erstarrte dabei bald zu einer Masse, welche durch Umkrystallisiren gereinigt wurde. Das bichlorspirsaure Aethyloxyd bildet dann farblose glänzende Tafeln, welche bei der Analyse zusammengesetzt gefunden wurden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{18}	45,65	45,79	45,95
H^8	3,36	3,52	3,41
Cl^2	30,41	—	30,21
O^6	—	—	20,43,

was der Formel $C^4H^5O + C^{14}H^5Cl^2O^5$ entspricht.

Binitrospirsaures Aethyloxyd.

Behandelt man das salicylsaure Aethyloxyd mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure, so erhält man ein Product, welches sich in siedendem Alkohol auflöst, und welches daraus beim Erkalten in schwach gelben Blättern anschiesst. Das so hervorgebrachte Product wurde zusammengesetzt gefunden aus:

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXVII, 461.

	Gefunden		Berechnet
C^{18}	42,28	42,33	42,19
H^{8}	3,22	3,16	3,12
N^{2}	10,70	—	10,94
O^{14}	—	—	43,75,

was Cahours mit der Formel $C^4H^5O + C^{14}\frac{H^3}{\ddot{N}^2}O^5$ repräsentirt. Er nennt diesen Körper *Ether salicylique binitrique* oder *binitrospirsaures Aethyloxyd*, in Bezug auf die Bildung desselben dadurch, dass 2 Aequivalente Wasserstoff in der Spirsäure durch 2 Atome $\ddot{\ddot{N}}$ substituirt wären. Durch Kochen mit kaustischem Kali verwandelt sich diese Aetherart in Alkohol und in binitrospirsaures Kali. Mehr darüber kommt weiter unten vor.

Einwirkung von Ammoniak auf Aethyl-bioxysulfocarbonat.

Debus [1]) hat die Einwirkung des Ammoniaks auf den Körper untersucht, welcher durch den Einfluss von Jod auf Kalium-Aethyloxysulfocarbonat (xanthogensaures Kali) [2]) gebildet wird, und welcher wahrscheinlich nach der Formel $\dot{A}e\ddot{C}^2 + 2\dot{A}e\acute{\acute{C}}^2$ zusammengesetzt ist. Zu diesen Versuchen wendet man am besten Kalium- oder Blei-Aethyloxysulfocarbonat an, und stellt das erstere am besten nach Sacc's Methode dar, aber das letztere auf folgende Weise: Man vermischt eine Lösung von Kali in Alkohol mit einer der Quantität des Kali's entsprechenden Quantität von Schwefelkohlenstoff und Bleioxydhydrat unter fortwährendem Umrühren, und lässt dann die Mischung 6 — 8 Stunden lang ruhig stehen. Dabei scheiden sich Schwefelblei und grosse Krystalle von Blei-Aethyloxysulfocarbonat ab, während ein anderer Theil des Bleioxyds von dem Kali aufgelöst wird. Der

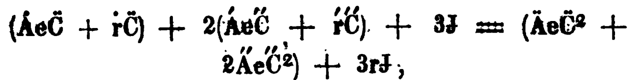
1) Ann. der Chem. und Pharm. LXXII, 1.
2) Jahresbericht XXVIII, 414.

Niederschlag wird abfiltrirt und die Flüssigkeit bis zur anfangenden Trübung mit Wasser verdünnt, worauf sich das Bleisalz bald in langen farblosen Nadeln daraus absetzt. Dieses Bleisalz ist unlöslich in Wasser, Alkohol und in Aether. Unter Wasser wird es mit Abscheidung von Schwefelblei, Schwefeläthyl und einer Säure zersetzt, welche wahrscheinlich dithionige Säure ist. Verdünnte Salpetersäure verwandelt es nach einigen Stunden in einen fettartigen Körper, der durch längere Berührung mit der Säure oder durch eine stärkere Säure in ein Oel übergeht, mit Bildung von schwefelsaurem Bleioxyd. Chromsaures Kali verwandelt es im Sieden in ein braunes Pulver, und durch Schwefelwasserstoff wird es nicht geschwärzt. Die Analyse des Salzes gab Resultate, nach welchen die Zusammensetzung desselben durch die Formel $(\dot{\mathrm{Pb}}\ddot{\mathrm{C}} + \dot{\mathrm{Ae}}\ddot{\mathrm{C}}) + 2(\acute{\mathrm{Pb}}\acute{\acute{\mathrm{C}}} + \acute{\acute{\mathrm{Ae}}}\acute{\acute{\mathrm{C}}})$ ausgedrückt wird. Das in Rede stehende Bleisalz fängt schon bei + 122° an sich zu zersetzen, und in noch höherer Temperatur destillirt ohne Gasentwickelung bei + 140° ein gelbes und nach unreinem Cyanäthyl riechendes Oel über, wobei so viel Schwefelblei zurückbleibt, dass es die Hälfte vom angewandten Salz beträgt. Des so erhaltene Destillat, welches in Wasser unlöslich ist, sich aber in Alkohol auflöst, kann nicht durch Rectification gereinigt werden, weil sich dabei der Siedepunkt desselben von + 50° bis zu + 300° erhöht.

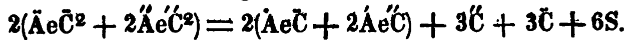
Rührt man das Blei-Aethyloxysulfocarbonat mit gewöhnlichem Spiritus an, und setzt man allmälig Jod hinzu, bis die braune Färbung dadurch nicht wieder verschwindet, so erhält man, wenn die von dem gebildeten Jodblei abfiltrirte Flüssigkeit mit ihrem gleichen Volum Wasser vermischt und dann 10 — 22

Stunden lang in einer Temperatur von + 12° ruhig stehen gelassen wird, ein Salz in kleinen weissen Prismen angeschossen, welche *Aethyl-bioxysulfocarbonat* sind, und welche dadurch von Jodblei gereinigt werden, dass man sie umkrystallisirt. Wendet man Kalium-Aethyloxysulfocarbonat für die Darstellung des Aethyl-bioxysulfocarbonat an, so kann man sogleich nach der Behandlung mit Jod die Alkohollösung mit Wasser verdünnen und das Gemisch einige Stunden lang ruhig stehen lassen, indem nun die neue Verbindung anschiesst, während Jodkalium aufgelöst bleibt. Hat man zu wenig Alkohol gegen das Kaliumsalz angewandt, so scheidet sich das Aethyl-bioxysulfocarbonat beim Verdünnen mit Wasser in Gestalt eines Oels ab, welches dann allmälig krystallisirt.

Das Aethyl-bioxysulfocarbonat schiesst aus verdünnten Lösungen in concentrisch gruppirten, glänzenden Prismen oder Tafeln an. Es hat einen senfähnlichen Geschmack, schmilzt bei + 28° zu einem gelben übelriechenden Oel, welches erst einige Stunden nach dem Erkalten wieder erstarrt. Nach dem Erwärmen bis zu + 100° — 120° erstarrt es nicht wieder beim Erkalten, wiewohl es im Uebrigen seine Eigenschaften nicht verloren hat, und diese unkrystallisirbare Modification wird auch erhalten, wenn man das Jod rasch in die Lösung von dem Kalium-Aethyloxysulfocarbonat einträgt, weil sich dann die Flüssigkeit erhitzt, und was Wasser dann daraus abscheidet, krystallisirt nicht. Erhitzt man das Aethyl-bioxysulfocarbonat bis zu + 160°, so färbt es sich gelber, und unter Entwickelung von Gasblasen destilliren neutrales Aethyl-oxysulfocarbonat, Schwefelkohlenstoff und Kohlensäure über. Die Bildung desselben wird auf folgende Weise erklärt:



und seine Zersetzung in höherer Temperatur:



Es löst sich leicht in Aether und in wasserfreiem Alkohol, und diese Lösungen werden nicht durch essigsaures Bleioxyd, salpetersaures Silberoxyd und durch die meisten Metalloxydsalze gefällt; kocht man aber die Lösung mit dem Silbersalz, so schlägt sich Schwefelsilber nieder. Bei der Analyse fand es Debus zusammengesetzt aus:

Kohlenstoff	29,75	29,80
Wasserstoff	4,18	4,27
Sauerstoff	—	—
Schwefel	—	53,50,

welches Resultat mit dem übereinstimmt, was Dessains gefunden hat. Ausserdem vermuthet Debus, dass der von Zeise unter dem Namen Xanthelen [1]) beschriebene Körper nichts anderes als eine isomerische Modification von diesem Aethyl-bioxysulfocarbonat sey.

Leitet man trocknes Ammoniakgas in eine Lösung von dem Aethyl-bioxysulfocarbonat, so erhitzt sich die Flüssigkeit und trübt sich durch abgeschiedenen Schwefel. Unterbricht man das Einleiten, sobald sich die Flüssigkeit wieder abgekühlt hat, und lässt man dann die filtrirte Flüssigkeit im luftleeren Raume bis zur Trockne verdunsten, so efflorescirt der Rückstand fast vollständig, kleine Nadeln von Ammonium-Aethyloxysulfocarbonat bildend, die mit einem ölartigen Körper durchtränkt sind. Durch Behandeln mit Aether kann man dieses Oel ausziehen, welches dann

1) Jahresb. XXVII, 518.

beim Verdunsten des Aethers zurückbleibt; dasselbe riecht nach Knoblauch und ist *Xanthogenamid* genannt worden. Nach einiger Zeit oder unter 28° erstarrt dieses Oel zu rhombischen Tafeln. Xanthogenamid.

Verdunstet man die Lösung von Ammonium-Aethyloxysulfocarbonat in Wasser beim Zutritt der Luft, so zersetzt sich ein Theil davon in Schwefelammonium und in Schwefelcyanammonium, aber im luftleerem Raume kann die Lösung unzersetzt verdunstet werden. Im Wasserbade verflüchtigt sich das Salz mit den Wasserdämpfen. Es schiesst in glänzenden Krystallen an, welche dem Harnstoff ähnlich aussehen. Kocht man eine Lösung davon mehrere Tage lang, so bilden sich neue Producte, welche jedoch noch nicht genauer untersucht worden sind, aber darunter befindet sich kein Schwefelcyanammonium. Beim Erhitzen in einem Rohr bildet sich ein weisses Sublimat von Schwefelammonium und ein gelber öl-artiger Körper, welcher Ammoniumsulfocarbonat zu seyn scheint, während ein geringer schwarzer Rückstand hinterbleibt.

Das Xanthogenamid hat seinen Namen davon erhalten, dass es, wenn man das Ammonium-Aethyloxysulfocarbonat (xanthogensaures Ammoniumoxyd) mit der Formel $C^4H^5O + 2CS^2 + NH^4O$ ausdrückt, so zusammengesetzt ist, dass es die Elemente von 2 Atomen Schwefelwasserstoff weniger, als dieses Salz, enthält. Debus giebt daher der Formel dafür = $C^6H^7NO^2S^2$ die Gestalt von $C^4H^5O^2C^2\begin{cases}S^2\\NH^2\end{cases}$, aber er erkennt, dass er durch die damit angestellten Versuche noch keinen klaren Begriff von der rationellen Zusammensetzung habe erhalten können. Durch Umkrystallisiren, indem man eine concentrirte Lösung

davon in Alkohol langsam verdunsten lässt, wird es in grossen, abgestumpften, 4seitigen, farblosen rhombischen Pyramiden erhalten, welche dem monoklinometrischen System angehören, und welche sich zuweilen der Gestalt von Würfeln nähern. Die Krystalle schmelzen bei + 36° lösen sich schwierig in Wasser, aber äusserst leicht in Alkohol und in Aether. Die Lösungen reagiren neutral und werden durch salpetersaures Silberoxyd, schwefelsaures Kupferoxyd, Bleizucker und Barytsalze nicht gefällt, aber Platinchlorid und Quecksilberchlorid bewirken einen Niederschlag. Durch $\dot{Hg}$, $\dot{Ag}$, $\dot{Pb}$ und $\dot{Ag}\ddot{C}$ wird es zersetzt, indem sich unter Bildung von einem Schwefelmetall ein dem Acrolein ähnlicher Geruch entwickelt. Wird nach beendigter Zersetzung das gebildete Schwefelmetall abfiltrirt und das Filtrat abdestillirt, so geht mit dem Lösungsmittel des Xanthogenamids ein wenig von einem neutralen Körper über, der sich nicht abscheiden lässt. Der Rückstand in der Retorte giebt dann beim Verdunsten im Wasserbade eine geringe Quantität von einem Ammoniaksalze, dessen Säure mit keinem Reagens einen Niederschlag giebt, und nach deren Abscheidung mit Schwefelsäure ein Geruch nach Cyansäure bemerkt wird. Das Xanthogenamid löst sich in concentrirter Schwefelsäure auf, und wird daraus durch Wasser unverändert wieder abgeschieden; lässt man aber die Lösung mehrere Tage lang stehen, oder erhitzt man sie, so entwickelt sich daraus eine reichliche Menge von schwefliger Säure. Verdünnt man die Flüssigkeit nach beendigter Entwickelung von schwefliger Säure mit Wasser, und entfernt man aus derselben dann die überschüssige Schwefelsäure durch Behandeln mit kohlensaurem Baryt, so erhält man durch

Verdunsten der filtrirten Flüssigkeit ein gummiähnliches Barytsalz von einer Säure, welche nicht durch die Salze von Silber, Blei, Kupfer, Quecksilber und Kalk gefällt wird.

Behandelt man das Xanthogenamid mit Salpetersäure so entwickelt sich Stickoxydgas, und entfernt man durch Verdunsten die überschüssige Salpetersäure, so erhält man als Rückstand eine saure Flüssigkeit, welche Schwefelsäure und eine andere noch nicht untersuchte Säure enthält. Beim Behandeln des Xanthogenamids mit Chlorwasserstoffsäure giebt dasselbe Salmiak und ein gelbes flüchtiges, aber noch nicht genauer untersuchtes Oel. — Kali und Barytwasser zersetzen das Xanthogenamid beim Kochen in Alkohol und in Schwefelcyanwasserstoff, Ammoniak bei $+ 150^{0}$ in Kohlensäure, Schwefelcyanwasserstoff und in übelriechende mercaptanähnliche Verbindungen. Das über Schwefelsäure im luftleeren Raume getrocknete Xanthogenamid wurde bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Berechnet
C^6	34,28	34,62	34,19	34,33
H^7	6,72	6,72	6,67	6,66
N	12,90	—	—	13,36
O^2	—	—	—	15,23
S^2	32,28	32,43	31,31	30,47,

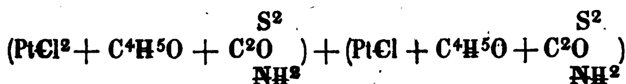
was der Formel $C^6H^7NO^2S^2$ entspricht.

Behandelt man eine Lösung des Xanthogenamids in Alkohol mit Platinchlorid, so scheidet sich bald ein gelber krystallinischer Niederschlag ab. Dieses Filtrat fährt jedoch noch mehrere Tage lang fort, die in Rede stehende Verbindung in krystallinischen Blättern abzusetzen, aber was so zuletzt anschiesst, ist unrein und dunkelbraun von eingemengtem Schwe-

felplatin. Beim Verdunsten gehen Salzsäure und ein braunes Oel weg, während ein Rückstand von Schwefelplatin und Salmiak erhalten wird. Der gelbe krystallinische Platinniederschlag ist unlöslich in Alkohol, Aether und Wasser, verändert sich wenig durch concentrirte Schwefelsäure, so wie auch durch Kali, Salpetersäure und Salzsäure, aber er löst sich leicht in Königswasser. Bei + 120° wird es zersetzt mit Entwickelung eines stinkenden Oels. Bei der Analyse wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Berechnet
C^{12}	13,97	13,39	—	14,01
H^{14}	2,69	2,72	—	2,72
O^4	—	—	—	6,24
S^4	—	—	—	12,46
N^2	—	—	—	5,46
Pt^2	38,04	38,26	37,85	38,43
Cl	19,08	23,30	—	20,69,

was Debus mit der Formel:



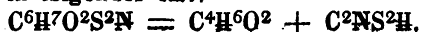
$$(PtCl^2 + C^4H^5O + C^2O\genfrac{}{}{0pt}{}{S^2}{NH^2}) + (PtCl + C^4H^5O + C^2O\genfrac{}{}{0pt}{}{S^2}{NH^2})$$

repräsentirt.

Die Lösung des Xanthogenamids in Alkohol giebt mit Quecksilberchlorid einen starken weissen Niederschlag, welcher sich grösstentheils in Wasser und in Alkohol auflöst. In diesem sonst amorphen Niederschlage kann man mit einem Mikroscope Krystalle entdecken.

Kocht man das Xanthogenamid mehrere Stunden lang in einer Flasche mit Barytwasser, aber auf die Weise, dass die flüchtigen Verbindungen condensirt werden, und wieder zurückfliessen können, so entwickelt sich im Anfange viel Ammoniak, was dann

wohl allmälig abnimmt, aber doch auch fortdauert, wenn man die Operation 5 — 6 Stunden lang fortsetzt. Durch wiederholte Rectification des Destillats, welches dabei erhalten wird, bekommt man zuletzt ein Product, welches Alkohol ist. Leitet man Kohlensäuregas in die Flasche und filtrirt man den kohlensauren Baryt ab, so erhält man beim Verdunsten der filtrirten Flüssigkeit ein zerfliessliches Salz, und dieses ist Rhodankalium. Das Xanthogenamid ist dabei also in Alkohol und in Rhodanwasserstoff zersetzt worden, in folgender Art:



$$C^6H^7O^2S^2N = C^4H^6O^2 + C^2NS^2H.$$

Beim Erhitzen wird das Xanthogenamid nicht eher als bei + 175° zersetzt, wobei es anfängt zu sieden, während eine unangenehm riechende, farblose Flüssigkeit überdestillirt. Dieses Destillat färbt sich an der Luft dunkel; es ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und in Aether. Bei der Rectification zeigt es keinen constanten Siedepunkt, indem dieser sich von + 50° allmälig auf 230° erhöht. Was dabei zuerst überdestillirt, ist farblos, aber das zuletzt Uebergehende hat eine dunkelgelbe Farbe. Beide Destillate reagiren schwach alkalisch und geben schwache weisse Fällungen, wenn man ihre Lösung in Alkohol mit Salzen von Silber, Kupfer und Blei vermischt. Quecksilberchlorid giebt einen voluminösen Niederschlag, welcher, wenn man ihn in der Flüssigkeit eine Zeitlang liegen lässt, in krystallinische Blätter übergeht, welche bei der Analyse so zusammengesetzt gefunden wurden, dass sie eine Verbindung von Quecksilberchlorid und Schwefeläthyl-Schwefelquecksilber sind = $\acute{A}e\acute{H}g + HgCl$. — Wenn die Zersetzung des Xanthogenamids bei der angeführten Temperatur vollendet ist, so befindet sich

in der Retorte eine feste grauweisse Masse, welche nach dem Auflösen in der möglich geringsten Menge von siedendem Alkohol beim Erkalten in kleinen glänzenden Prismen anschiesst. — Sowohl die Eigenschaften als auch die Zusammensetzung derselben stimmten mit Cyanursäure überein, was ausserdem auch noch durch Untersuchung des daraus dargestellten Silbersalzes bestätigt wurde.

Endlich giebt Debus an, dass es ihm in Folge der Phänomene, welche er bei seinen fortgesetzten Untersuchungen über das Xanthogenamid beobachtet habe, scheinen wolle, dass dieser Körper wahrscheinlich zusammengesetzt sey, entweder nach der Formel $\dot{A}eC\bar{N}\bar{H}^{2}O + \H{C}$, oder $\dot{A}eC\bar{N}\bar{H}^{2}O\ddot{C} + \acute{A}eC\bar{N}\bar{H}S^{2}\H{C}$.

Brommethyl. Pierre[1]) hat zur Darstellung des Brommethyls angegeben, dass man 30 Theile Brom allmälig in 100 Theilen gereinigtem Holzalkohol, welcher nicht über + 6° warm seyn darf und welcher sich in einer Retorte befindet, auflösen, und dann 3 Theile Phosphor zusetzen und nun bis zu 3 — 8° erwärmen soll, wo dann die Reaction beginnt und die Flüssigkeit sich von selbst bis zum Schmelzen des Phosphors erhitzt. Nach dem Erkalten wird die gebildete strohgelbe Flüssigkeit abgegossen und mit dem, was während der Reaction übergegangen ist, vorsichtig rectificirt. Das Destillat besteht dann aus Brommethyl, Holzalkohol und Bromwasserstoffsäure; man behandelt es zuerst mit etwas alkalischem und darauf mit reinem Wasser, und scheidet das schwerere Methylbromid mittelst eines Scheidetrichters ab. Darauf wird es über Chlorcalcium getrocknet und zwei Mal in einer Temperatur von + 20 — 22° rectificirt.

---

1) Journ. de Pharm. et de Chem. XIII, 157.

Das so dargestellte Methylbromid hat 1,664 specifisches Gewicht, kocht bei + 13° unter 0m,759 Barometerhöhe, hat einen ätherartigen und lauchähnlichen Geruch, ist farblos und erstarrt nicht bei — 35°. Bei der Analyse wurde es nach der Formel C^2H^3Br zusammengesetzt gefunden.

Amyl-Alkohol im Glühen. Metaceton.

Reynolds[1]) hat das Gas von Amylalkohol durch ein roth glühendes Rohr getrieben und dabei gefunden, dass sich dadurch ein aromatisch riechendes Gas bildet, zugleich mit anderen Gasarten, deren Zusammensetzung jedoch sehr ungleich ist, je nach der Temperatur bei welcher sie gebildet wurden. Es wird dabei auch ein wenig Kohle abgeschieden. Das erhaltene Gas besteht hauptsächlich aus C^6H^6, und Reynolds hat es Metaceton genannt. Leitet man dieses Gas in Brom, so bildet sich eine ätherartige, schwere, Brom-haltige Verbindung = $C^6H^6Br^2$, welche bei + 145° kocht, und welche sich gegen eine Lösung von Kali in Alkohol eben so verhält, wie Elaylbromür unter gleicher Behandlung. Chlor bildet damit, selbst ohne Mitwirkung von Licht die Verbindung $C^6H^6Cl^2$, welche bei + 103° kocht, aber diese Verbindung ist schwierig rein zu bekommen, weil sich dabei leicht andere Verbindungen bilden, welche reicher an Chlor sind.

Amyläther mit Chlor

Malaguti[2]) hat Balard's Amyläther der Einwirkung von Chlor unter der gleichzeitigen Mitwirkung von Wärme und Sonnenlicht ausgesetzt. Als das Product nach beendigter Reaction mit Wasser behandelt wurde, so wurde dieses sehr sauer und

---

1) Journ. de Pharm. et de Ch. XVI, 399. — Ann. der Chem. und Pharm. LXXI, 119.

2) Ann. de Ch. et de Phys. XXVII, 417.

gab beim Verdunsten Krystalle von Trichloroxalsäure. Der gewaschene Aether wurde sehr heftig angegriffen, als er ihn mit einer Lösung von Kali in Alkohol behandelte, und dabei bildete sich viel Chlorkalium. Als dann die Alkoholflüssigkeit mit Wasser vermischt wurde, so setzte sich allmälig ein dunkles Oel daraus ab, und aus diesem wiederum nach einiger Zeit Kohlensesquichlorür (Berzelius' Kohlensuperchlorür). Das gefärbte Oel scheint ein Gemenge von mehreren Oelen zu sein und mehrere von den von Dumas und Stass entdeckten Chlorvaleriansäuren zu enthalten. Es ist jedoch nicht sauer und es verändert sich leicht in der Wärme. Die mit Wasser verdünnte Alkohollösung scheint mehrere Säuren zu enthalten und Malaguti glaubt durch qualitative Reactionen darin Valeriansäure erkannt zu haben. Aus seinen Versuchen glaubt Malaguti den Schluss ziehen zu können, dass der Amyläther stufenweise seinen Wasserstoff verlieren und diesen durch Chlor substituirt erhalten könne.

Amylrhodanür. Medlock[1]) hat sich mit der Untersuchung gewisser Amylverbindungen beschäftigt, welche zum Theil dieselben Verbindungsarten berühren, die von Henry[2]) studirt worden sind. Hierbei muss ich bemerken, dass Medlock seinen Amylalkohol bei der Destillation von Kornbranntwein erhalten hat, und dass also das Problematische über die Bildung dieses Alkohols bei der gewöhnlichen Bereitung des Branntweins aus Roggen durch ihn ausser allen Zweifel gesetzt worden ist.

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX, 214. LXXI, 104.
2) Ann. de Chem. et de Phys. XXV, 246. Jahresbericht XXIX, 486.

Medlock bereitet *Amylrhodanür* (Schwefelcyanamyl) dadurch, dass er 2 Theile schwefelsauren Amyloxyd-Kalk und 1 Theil Rhodankalium in einer Retorte erhitzt. Dabei geht ein gelbes Oel über, welches einen höchst eigenthümlichen Geruch besitzt, und welches dadurch gereinigt wird, dass man es zuerst mit Wasser destillirt, dann mit Chlorcalcium entwässert und nun rectificirt. Das auf diese Weise dargestellte Amylrhodanür hat einen constanten Siedepunkt von + 197°, welcher nahe mit dem zusammenfällt, den man durch Rechnung findet = + 203°, wenn man den von **Cahours** beobachteten Siedepunkt für das Aethylrhodanür + 146° zu Grunde legt und dann 3 Mal 19° dazu addirt, d. h. 3 Mal die Zahl, welche nach **Kopp's** Erfahrungen die Temperatur-Erhöhung ausdrückt, welche durch Eintritt von C^2H^2 in eine Verbindung hervorgebracht wird. **Henry** gibt an, dass sich das farblose Amylrhodanür durch Schwefelsäure in der Kälte nur orangegelb färbt, dass es aber in der Wärme dadurch braun, und dass es durch Wasser wieder abgeschieden wird. Auch sollen Salzsäure Königswasser und Ammoniak dasselbe nicht verändern, und concentrirte Kalilauge soll es nur schwarzbraun färben. **Henry** fand das specif. Gewicht des Gases, berechnet nach einer Erhitzung bis

zu + 250° = 5,44
255° = 6,03
266 = 6,63,

wogegen das theoretisch berechnete, angenommen, dass die Volumen der darin eintretenden Elemente sich auf $\frac{1}{4}$ condensirt haben, = 4,504 ist. Bei der Analyse wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

	Medlock		Henry		Berechnet.
C^{12}	55,66	55,73	56,62	56,75	56,81
H^{11}	8,99	8,90	8,68	9,26	8,52
N	10,84	—	10,80	10,36	10,85
S^2	—	—	—	—	24,82,

was mit der Formel $C^{10}H^{11} + C^2NS^2 = Amy\ddot{C}y$ übereinstimmt.

Amyldithionsäure. Amylolschwefelsäure.

Durch Behandlung des Rhodanamyls mit einer gleichen Gewichtsmenge gewöhnlicher Salpetersäure, gelindes Erwärmen nach beendigter Einwirkung und Zusetzen von noch etwas mehr Salpetersäure am Ende bekam Medlock Kohlensäure, Stickgas, Stickoxydgas und salpetrige Säure, welche als Gase weggingen, und eine zurückbleibende Flüssigkeit, welche ausser etwas Salpetersäure *Amyldithionsäure* enthielt. Wird diese Flüssigkeit einige Male mit Wasser verdunstet, um vorhandene Salpetersäure auszutreiben, dann mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt und das gebildete Bleisalz krystallisirt, so erhält man durch Zersetzung desselben in Wasser mit Schwefelwasserstoff und Verdunsten der filtrirten Lösung im Wasserbade eine klare farblose Flüssigkeit, welche im luftleeren Raume über Schwefelsäure zu einer körnigen Masse krystallisirt, die aber an der Luft leicht zerfliesst. Das Barytsalz dieser Säure krystallisirt in glänzenden Schuppen, wenn man die Lösung desselben freiwillig verdunsten lässt, und diese Krystalle lösen sich mit grösserer Leichtigkeit in Wasser und in Alkohol auf. — Anderseits hat Henry gefunden, dass wenn man Amylbisulfurat mit Salpetersäure behandelt, welche vorher mit der 3fachen Gewichtsmenge Wasser verdünnt worden ist, und jenen Körper damit kocht, bis sich ein Oel daraus abscheidet, die Flüssigkeit dann mit kohlensaurem Baryt sättigt und die filtrirte Flüs-

sigkeit zur Krystallisation verdunstet, so erhält man nach dem Ausziehen mit Alkohol (welcher salpetersauren Baryt ungelöst lässt) und Verdunsten des Alkohols bis zur Krystallisation ein Barytsalz von einer Säure, welche von ihm *Amylolschwefelsäure* genannt worden ist. Diese Säure, welche schon früher von Gerathewohl[2]) beobachtet und Sulfamylschwefelsäure genannt worden ist, soll jedoch, wie Hoffmann vermuthet, mit der Säure von Medlock identisch sein.

Dieses Barytsalz wurde von Medlock und Henry zusammengesetzt gefunden aus:

	Medlock			Henry	
	Gefunden	Berechnet		Gefunden	Berechnet
C^{10}	27,46	27,31	C^{10}	27,31	27,27
H^{11}	5,22	5,00	H^{12}	4,99	5,00
S^2	—	14,56	S^2	14,34	14,54
O^6	—	21,88	O^6	22,30	21,81
Ba	31,11	31,25	Ba	31,06	31,28,

was Medlock mit der Formel $\dot{Ba}C^{10}H^{11}\ddot{S}$ repräsentirt, indem er das Salz für wasserfrei erklärt. Diese Formel unterscheidet sich von der von Henry nur durch den Gehalt an Wasserstoff.

Amyldithionschwefelsaures Kupferoxyd, $\dot{Cu}C^{10}H^{11}\ddot{\ddot{S}}$, wie es nach der von Medlock damit angestellten Analyse zusammengesetzt ist, krystallisirt, wiewohl schwierig, beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in Alkohol. Es enthält kein Krystallwasser.

Das *Bleioxydsalz* $= \dot{Pb}C^{10}H^{11}\ddot{\ddot{S}}$ ist wasserfrei und krystallisirt in Nadeln. Es ist analysirt worden.

Medlock hat gefunden, dass wenn man Kalium

---

1) Jahresbericht XXVI, 785.

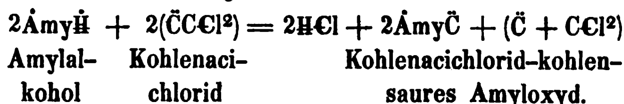
auf Cyanamyl einwirken lässt, eine dem Kyanäthin, Jahresb. XXIX, 476), entsprechende organische Base dargestellt werden kann. Bei der Einwirkung von Chlorzink auf Amylalkohol soll ein gasförmiger Kohlenwasserstoff gebildet werden, welcher die Zusammensetzung des ölbildenden Gases hat.

Kohlensaures Amyloxyd. Kohlenacichlorid-kohlensaures Amyloxyd.

Medlock hat auch versucht, kohlenacichlorid-kohlensaures Amyloxyd, chlorkohlensaures Amyloxyd, dadurch darzustellen, dass er Kohlenacichloridgas (Chlorkohlenoxyd) auf Amylalkohol einwirken liess. Der Amylalkohol nahm dabei unter starker Entwickelung von Wärme 1 Liter Gas auf. Nach beendigter Einwirkung theilte sich die Flüssigkeit in 2 Schichten, von denen die untere ein mit Chlorwasserstoffgas gesättigtes Wasser war, auf welchem die neu gebildete Verbindung schwamm. Nachdem diese obere Schicht mit Wasser gewaschen und mit Bleioxyd behandelt worden war, um alle darin vorkommende Chlorwasserstoffsäure wegzunehmen, wurde sie über Chlorcalcium getrocknet. Aber als sie dann destillirt werden sollte, zersetzte sie sich, indem sich der Siedepunkt von + 150 bis zu + 224° erhöhte, und Kohlensäure und Chlorwasserstoffsäure entwickelt wurden, während der Rückstand eine schwarze Farbe annahm. Wurde das erhaltene Product noch einmal rectificirt, so war es dann eine durchsichtige angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei + 224° siedete, 0,9144 specifisches Gewicht hatte, und sich bei der Analyse zusammengesetzt zeigte aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{11}	65,15	65,23	65,34
H^{11}	11,01	10,87	10,89
O^{5}	—	—	23,77,

was ausweist, dass sie ein *kohlensaures Amyloxyd* [1]) $= C^{10}H^{11}O + \ddot{C} = \dot{A}my\ddot{C}$ ist, dadurch gebildet, dass zuerst auf folgende Weise:



$$2\dot{A}my\dot{H} + 2(\ddot{C}CCl^2) = 2HCl + 2\dot{A}my\ddot{C} + (\ddot{C} + CCl^2)$$

Amylalkohol — Kohlenacichlorid — Kohlenacichlorid-kohlensaures Amyloxyd.

kohlenacichlorid - kohlensaures Amyloxyd gebildet wurde, was sich dann in Berührung mit Wasser in folgender Art zersetzte:



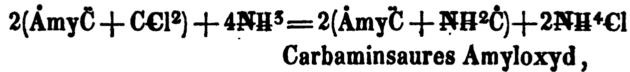
$$2(\dot{A}my\ddot{C} + \ddot{C}CCl^2) + 2\dot{H} = \dot{A}my\ddot{C} + 2HCl + 2\ddot{C}.$$

Carbaminsaures Amyloxyd. Amylurethan.

Da sich hierbei eine besondere Leichtigkeit zeigte, mit welcher das kohlenacichlorid-kohlensaure Amyloxyd durch Wasser zersetzt wird, so suchte Medlock diese Aetherart durch Anwendung von völlig trocknen Materialien darzustellen, was denn auch glückte. Aber als er nachher dieselbe durch Rectification aus einer Retorte reinigen wollte, so zersetzte sie sich wieder in kohlensaures Amyloxyd, Kohlensäure und Chlorwasserstoffsäure, wobei ein schwarzer kohliger Rückstand blieb, was ausweist, dass die zu dieser Zersetzung erforderlichen Bestandtheile von Wasser aus den constituirenden Gliedern der Verbindung selbst weggenommen werden und dass also diese Aetherart, wenn sie auch dargestellt werden kann, nicht auf eine solche Weise zu erhalten ist, um sie einer quantitativen chemischen Analyse unterwerfen zu können. Inzwischen hat Medlock auf indirectem

1) Hoffmann bemerkt in einer Note, dass seiner Ansicht nach die kohlensauren Aetherarten immer auf analoge Weise gebildet werden könnten, und dass es Bloxam in seinem Laboratorium auch schon geglückt sey, durch wiederholte Rectificationen des kohlenacichlorid-kohlensauren Aethyloxyds mit Wasser kohlensaures Aethyloxyd darzustellen.

Wege dargelegt, dass eine solche Amyloxyd-Verbindung dabei gebildet werden muss. Wird nämlich die mit Wasser oder in der Wärme noch nicht behandelte Verbindung mit wasserhaltigem Ammoniak behandelt, so setzt sie sich um, und auf der Oberfläche sammelt sich eine ölartige Flüssigkeit an, welche beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt, und welche nach dem Pressen zwischen Löschpapier und Waschen mit Wasser eine analoge Zusammensetzung herausstellte, wie Urethan (carbaaminsaures Aethyloxyd) so dass sie also ein *Amylurethan* oder *carbaminsaures Amyloxyd* ist, gebildet auf folgende Weise:



$$2(\dot{A}my\ddot{C} + CCl^2) + 4NH^3 = 2(\dot{A}my\ddot{C} + NH^2\ddot{C}) + 2NH^4Cl$$

Carbaminsaures Amyloxyd,

in 100 Theilen zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{12}	55,11	54,96
H^{13}	9,93	9,92
O^4	—	24,43
N	10,70	10,69.

$= C^{10}H^{11}O\ddot{C} + NH^2\ddot{C} = \dot{A}my\ddot{C} + Ad\ddot{C}$. Wird diese Verbindung mit Baryt destillirt, so entwickelt sich Ammoniak und Amylalkohol, während kohlensaurer Baryt gebildet wird, wobei das für die Umsetzung nöthige Wasser durch Zersetzung eines Theils der Verbindung hervorgebracht wird. Schwefelsäure löst das carbaminsaure Amyloxyd unverändert auf, und Wasser scheidet es daraus wieder ab. Wird die Lösung aber erhitzt, so entwickeln sich Kohlensäure und schweflige Säure, unter Bildung von zweifach schwefelsaurem Amyloxyd, was durch Analyse des im luftleeren Raume getrockneten schwefelsauren Amyloxyd-Baryts bestätigt wurde, der sich dabei

nach der Formel $\dot{B}a\dddot{S} + \dot{A}my\dddot{S} + \dot{H}$ zusammengesetzt zeigte.

Wackenroder und Staffel[1]) haben eine Braunkohle von Gerstewits bei Merseburg untersucht. Durch Trocknen bei + 100° verlor diese Braunkohle 22 Proc. an Gewicht, und durch Kochen mit kohlensaurem Natron konnten 22½ Procent von einem Körper ausgezogen werden, welcher, weil er aus dieser Lösung durch Salzsäure ausgefällt werden konnte, von Wackenroder Huminsäure genannt worden ist. Durch Kochen mit Alkohol konnten ferner 18 Procent von einem wachsartigen Körper aus dieser Kohle ausgezogen werden. Dieser wachsartige Körper war gelbweiss, schmolz bei + 100°, und beim Erkalten erstarrte er zu einer spröden Masse. Er war brennbar, hatte 2,978 specifisches Gewicht, veränderte sich wenig durch concentrirte Salpetersäure, und verseifte sich nicht durch kaustisches Kali. Bei der Analyse wurde er zusammengesetzt gefunden aus: Braunkohle. Wachs darin.

	Gefunden				Berechnet
C^{20}	78,237	77,606	76,684	78,149	77,420
H^{38}	12,270	12,128	12,000	11,092	12,258
O^{2}	9,493	10,266	11,316	10,759	11,322

Inzwischen dürfte die daraus abgeleitete und vorgeschlagene Formel wohl noch wenig zuverlässig seyn, so lange sie nicht auf andere Versuche gestützt werden kann, als allein nur auf die procentische Zusammensetzung.

Bastick[2]) hat ein fossiles Erdharz beschrieben, welches man beim Ausgraben eines Brunnens bei Highate antraf. Es ist in Wasser unlöslich, wenig Erdharz. Foresinsäure.

1) Archiv der Pharm. LX. 14.

2) Journ. de Ch. med. V, 383. — Archiv der Pharm. LIX, 314.

löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether, verbrennt leicht, hat 1,05 specif. Gewicht, verändert sich nicht durch siedendes kaustisches Kali, löst sich aber in concentrirter Schwefelsäure, und Wasser scheidet aus dieser Lösung einen kohligen Körper ab, welcher künstlicher Gerbsäure ähnlich ist. Warme Salpetersäure verwandelt es in ein Harz und bildet dabei eine Säure, welche *Foresinsäure* genannt worden ist, und welche sich aus der Flüssigkeit durch Wasser in Gestalt einer voluminösen gelben Masse ohne alle krystallinische Textur niederschlägt. Diese Säure löst sich etwas in kaltem und etwas mehr in warmem Wasser, schmeckt sauer und bitter, löst sich in Alkohol und in Aether, kann aber nicht beim Verdunsten derselben krystallisirt erhalten werden. Ihre Verbindungen mit Alkalien und mit anderen Basen sind unkrystallisirbar. Die Foresinsäure ist am meisten der Pininsäure und Colopholsäure ähnlich, und von der ersteren unterscheidet sie sich jedoch durch die grössere Unlöslichkeit ihrer Salze in Alkohol und von der letzteren dadurch, dass die Colopholsäure eine schwarzbraune Farbe hat.

Schieferöl. Kohlenwasserstoff darin.

Durch fractionirte Destillation des Schieferöls, Behandlung der Destillate mit Schwefelsäure und wiederholte Rectificationen über kaustisches Kali und wasserfreie Phosphorsäure hat St. Evre[1]) mehrere verschiedene Kohlenwasserstoffe erhalten, welche sich, da dieser Chemiker in seiner hierüber mitgetheilten kurzen Nachricht dieselben Atomgewichte anwendet, welche er sonst gebraucht, durch die folgenden Formeln repräsentiren lassen:

1) Compt. rend. XXIX, 339.

$C^{56}H^{54}$	kocht zwischen	+	275	und	280°
$C^{28}H^{26}$	—	—	255	—	260°
$C^{26}H^{24}$	—	—	215	—	220°
$C^{18}H^{16}$	—	—	132	—	135°

Mansfjeld[1]) hat eine Untersuchung des rohen Steinkohlenöls vorgenommen. Ausser gewissen allgemeinen Kriterien dieses Oels je nach den verschiedenen Fabrikorten hat er noch über mehrere Behandlungsweisen Nachrichten mitgetheilt, welchem dasselbe in technischer Beziehung unterworfen wird, um gewisse in den Künsten anwendbare Fabrikate daraus darzustellen. Bei der Destillation des rohen Oels gehen zuerst 5 — 10 Procent von einem Oel über, welches *leichter* als Wasser ist; darauf destillirt ein *schwereres* Oel über, dessen Quantität ungefähr 20 bis 25 Procent beträgt. Dann ist noch eine pechartige Masse zurück, welche zur Destillation eine viel höhere Temperatur erfordert, wobei dann zuerst ein fettartiges Product übergeht, welches beim Erkalten erstarrt, und welches grösstentheils Paranaphtalin ist. Bei fortgesetzter Destillation folgen darauf immer mehr harzigere und gefärbtere Destillate. Das schwerere Oel wird in Fabriken selten gereinigt. Dagegen wird das leichtere immer rectificirt, darauf mit Schwefelsäure behandelt und dann noch Mal rectificirt. Das rohe leichtere Oel ist es nun, welches Mansfjeld genauer studirt hat. Es hat eine gelbe oder braune Farbe, ist dünnflüssig, hat 0,9 bis 0,95 specifisches Gewicht, riecht stark nach Ammoniak, Pikolin u. s. w. Gewöhnlich fängt es schon bei + 100° an zu sieden, aber der Siede-

Steinkohlenöl.

1) Chem. Soc. Quat. Journ. I, 294. — Ann. der Chem. und Pharm. LXIX, 162.

punkt erhöht sich dann allmälig auf + 200° bis 220°. In der Retorte bleibt ein brauner pechähnlicher Körper zurück, welcher aber bedeutend von der pechartigen Masse verschieden ist, welche bei der ersten Destillation des Steinkohlenöls erhalten wird, weil der hier in Rede stehende Körper hauptsächlich von Oxydationsproducten der im Steinkohlenöl enthaltenen flüchtigen Stoffe ausgemacht wird. Von dem Destillat, was zwischen + 90 und 200° überging, wurde besonders aufgefangen, was alle Mal überdestillirt war, nachdem sich der Siedepunkt von 5 zu 5° erhöht hatte, und eben so wurde auch bei der Rectification der erhaltenen Portionen verfahren. Nach 10 Destillationen wurde auf diese Weise eine Menge von Destillaten erhalten, deren Siedepunkte zwischen + 60° und + 190° lagen, von denen aber die, welche zwischen 60 und 70, zwischen 80 und 85, zwischen 110 und 115, zwischen 140 und 145 und zwischen 170 und 175° überdestillirt waren, die grössten Quantitäten ausmachten, ungefähr 3 Mal so viel als die anderen.

Das Oel, welches zwischen + 60 und 70° kocht, ist jedoch in einer bedeutend geringeren Quantität in dem leichten Oel enthalten. Es besitzt einen eigenthümlichen lauchartigen Geruch, und der grösste Theil davon geht mit Schwefelsäure eine Verbindung ein, aus welcher durch Wasser ein fester aromatisch riechender Körper abgeschieden wird. — In der zwischen + 80° und 90° siedenden Portion fand

Benzol, Toluol, Cumol und Cymol im Steinkohlenöl.

Mansfjeld Benzol (Benzin), welches daraus in Krystallen anschoss, als sie auf — 10° bis — 12° abgekühlt wurde. Durch Filtriren, und Pressen unter 0° konnte dann das Benzol rein erhalten werden. Das Benzol krystallisirt in Blättern, kocht zwischen

80 und 81°, und das specifische Gewicht des Dampfes = 2,823, während die Rechnung 2,737 giebt. Das Benzol löst mehrere Harze, Caoutchouc, Gutta Percha u. s. w. auf, und Mansfjeld vermuthet daher, dass man es in Zukunft fabrikmässig bereiten werde, wozu er ein Verfahren angiebt. — Das Oel, welches zwischen + 110° und 115° siedete, bekam bei wiederholten Rectificationen einen Siedepunkt von ungefähr + 113°. Durch Einwirkung von reducirend wirkenden Mitteln auf die Nitroverbindung dieses Oels bekam Mansfjeld die Base, welche Toluidin genannt worden ist, und er vermuthet daher, dass das Steinkohlenöl den Kohlenwasserstoff enthält, welchen man *Toluol* = $C^{14}H^{8}$ genannt hat. Er vermuthet ferner, dass in diesem Oel auch *Cumol* = $C^{8}H^{12}$ enthalten ist, welches Oel zwischen + 140° bis 145° kocht. — Das Oel, welches zwischen + 170 und 175° kocht, soll viele Aehnlichkeit mit Cymol = $C^{20}H^{14}$ haben.

Endlich so hebt es Mansfjeld als einen interessanten Umstand hervor, dass, wenn sich das Vorkommen von Toluol, Cumol und Cymol im Steinkohlenöl bestätigen sollte, man in diesem Oele alle die bis jetzt bekannten Glieder in der Reihe $C^{6} + n(C^{2}H^{2})$ entdeckt habe, dass es wahrscheinlich glücken werde, bei einem genaueren Studium auch das Glied aufzufinden, welches noch unbekannt ist, nämlich n=5, dessen Siedepunkt zwischen Toluol und Cumol liegen muss.

Naphtalinverbindungen.

Laurent [1]) hat gewisse Naphtalinverbindungen studirt. Die Säure, welche Berzelius [2]) Naphtalinunterschwefelsäure genannt hat, und deren salzartige Verbindungen derselbe der Formel $\dot{r} + C^{11}H^{9}O\ddot{\bar{S}}$

1) Revue scientif. XXXIV, 390.

1) K. Vet. Acad. Handl. för 1837. p. 66.

entsprechend zusammengesetzt annahm, nennt Laurent *Thionaphtalinsäure* und derselbe hat nun dafür eine ganz andere Zusammensetzung gefunden. Das bei + 100° getrocknete Bleioxydsalz gab nämlich bei der Analyse 23,0 Procent Kohlenstoff und 1,67 Procent Wasserstoff; aber da dieses Salz 7 Procent an Gewicht verlor, als es bei + 220° getrocknet wurde, und da es dann 60,8 Procent schwefelsaures Bleioxyd gab, so ist er der Ansicht, dass das Salz mit der Formel $C^{20}H^{6}\ddot{S}^{2} + 2\dot{Pb}\ddot{S} + 4\dot{H}$ repräsentirt werden müsse, nach welcher Formel das bei + 100° getrocknete Salz 22,67 Procent Kohlenstoff und 1,88 Procent Wasserstoff liefern, so wie auch, wenn das in der Formel angedeutete Wasser bei + 220° daraus ausgetrieben wird, 6,82 Procent an Gewicht verlieren und dann 61,5 Procent schwefelsaures Bleioxyd hervorbringen müsste. Ich muss hierbei bemerken, dass sowohl in dieser als auch in den folgenden Formeln Laurent's Ausdrücke mit den Atomgewichten in Uebereinstimmung gebracht worden sind, welche überhaupt in diesen Berichten angewandt werden.

Thionaphtalinsäure.

Sulfonaphtalinsäure.

Was die *Sulfonaphtalinsäure* (Naphtalinschwefelsäure oder, wie sie auch genannt worden ist, Naphtalinunterschwefelsäure) anbetrifft, so gab das Bleioxydsalz bei 2 Verbrennungen 1,75 und 1,70 Procent Wasserstoff. Dadurch betrachtet er die Formel von Faraday und Regnault für die Salze dieser Säure $= \dot{r} + C^{20}H^{7}\dddot{S}$ bestätigt, indem das Salz dann 1,7 Proc. Wasserstoff geben muss. Berzelius hat bekanntlich für die Salze dieser Säure die Formel $\dot{r} + C^{20}H^{8}\dddot{S}$ vorgeschlagen.

In Betreff der *Nitrosulfonaphtalinsäure* berichtigt Laurent eine von ihm früher gemachte Angabe,

nach welcher die Sufonaphtalinsäure beim Behandeln mit Salpetersäure eine andere isomerische Säure geben sollte, als welche durch Behandeln des Nitronaphtalins mit Schwefelsäure erhalten wird. Jetzt hat er nun gefunden, dass beide Säuren völlig identisch sind, und dass sie im Hydratzustande der Formel $\dot{H} + C^{20}H^{6}\ddot{N}\ddot{S}$ entsprechen.

Laurent versuchte vergebens aus dem Binitronaphtalin eine Binitrosulfonaphtalinsäure darzustellen. Für die *Chlorsulfonaphtalinsäure* und *Bichlorsulfonaphtalinsäure* hat Laurent die von Zinin [1]) angegebenen Formeln bestätigt.

Bromsulfonaphtalinsäure:

Erwärmt man Bromnaphtalin mit Nordhäuser Schwefelsäure bis zur völligen Lösung, und wird die Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser mit Kali neutralisirt, ein wenig unverändertes Bromnaphtalin abfiltrirt, so schiesst aus der Flüssigkeit beim Erkalten eine krystallinische Masse an, welche dadurch gereinigt wird, dass man sie etwas abwäscht und dann mit siedendem Alkohol umkrystallisirt. Das *bromsulfonaphtalinsaure Kali*, welches dabei in farblosen Häufchen anschiesst, entspricht zufolge der Bestimmung seines Gehalts an schwefelsauren Kali (von dem 25,8 und 26,1 Procent gefunden wurden, während die Rechnung 26,7 Procent voraussetzt) der Formel $C^{20}H^{6}Br\dot{K}\ddot{S}$. Behandelt man es mit rauchender Salpetersäure, so bekommt man eine Lösung, welche, zur Trockne verdunstet und in Wasser wieder aufgelöst, mit Kali einen gelben Niederschlag gibt, der sich wenig in kaltem Wasser auflöst. *Bromsulfonaphtalinsaure Baryterde* = $C^{20}H^{6}Br\dot{B}a\ddot{S}$ gab bei der Analyse 32,4 schwefelsauren Baryt, während

1) Jahresb. XXV, 824.

die Rechnung 32,7 Procent voraussetzt. Sie schlägt sich krystallinisch nieder, wenn man die warmen und verdünnten Lösungen von Chlorbarium und dem vorhin erwähnten Kalisalz vermischt

Behandelt man das Bibromnaphtalin mit Nordhäuser Schwefelsäure und verfährt man im Uebrigen auf dieselbe Weise welche für das zuletzt erwähnte Kalisalz angeführt worden ist, so erhält man *bibromsulfonaphtalinsaures Kali* = $C^{20}H^{5}Br^{2}K\ddot{S}$, welches bei der Analyse 21,6 Procent schwefelsaures Kali gab, während die Rechnung 21,5 Procent davon voraussetzt. Es krystallisirt und setzt man eine verdünnte Lösung davon zu einer siedenden verdünnten Lösung von Chlorbarium, so schlägt sich daraus beim Erkalten das entsprechende Barytsalz in mikroscopischen Nadeln nieder, welche ebenfalls nur durch Bestimmung der Quantität von schwefelsaurem Baryt, welche sie liefern, analysirt worden sind.

Trichlorsulfonaphtalinsäure. Löst man Trichlornaphtalin = $C^{20}H^{5}Cl^{5}$ in rauchender Schwefelsäure auf, und neutralisirt man die mit Wasser verdünnte Lösung mit Kali, so erhält man einen reichlichen gelatinösen Niederschlag. Erhitzt man nun bis zum Sieden, so setzt sich auch aus einer sehr verdünnten Lösung eine durchsichtige gelatinöse Masse ab, die sich unter einem Mikroscope als aus langen Nadeln bestehend zeigt, und welche, wenn man sie in der Wärme mit Schwefelsäure zersetzt, *Trichlorsulfonaphtalinsäure* in Gestalt einer Gelée abscheidet, die sich aber ebenfalls unter einem Mikroscope als aus Nadeln bestehend zeigt. Diese Säure wird dann durch Umkrystallisiren mit siedendem Alkohol gereinigt. Sowohl das Ammoniumoxydsalz dieser Säure als auch die freie Säure selbst gibt Fällungen wenn man sie zu Lösungen von Erd- und

Metallsalzen setzt, und dieses findet selbst statt, wenn man die freie Säure zu den Lösungen von schwefelsaurem Kali oder Natron setzt. In Folge einer partiellen Analyse, bei der nur die Menge von schwefelsaurem Baryt bestimmt wurde, welche das Barytsalz gibt, nämlich 32,0 und 31,0 Procent, während die Rechnung 30,65 Procent voraussetzt, stellt Laurent für dieses Salz die Formel $C^{20}H^4Cl^5\dot{B}a\ddot{S}$ auf. Das Ammoniumoxydsalz ist leicht löslich in Wasser. Setzt man die Lösung des zuletzt erwähnten Salzes zu einer warmen und ammoniakalischen Lösung von essigsaurem Kupferoxyd, so setzt sich beim Erkalten eine geléeartige fasrige Masse ab, welche nach den Bestimmungen des Gehalts an Stickstoff = 6,3 Proc., und Kupferoxyd = 9,1 Proc. (während die Rechnung N = 6,7 und $\dot{C}u$ = 9,5 Proc. voraussetzt) nach der Formel $C^{20}H^4Cl^5\dot{C}u\ddot{S} + 2NH^5 + 4\dot{H}$ zusammengesetzt sein soll.

Behandelt man das Chlornaphtalin und Bichlornaphtalin mit rauchender Schwefelsäure, so entwickelt sich eine reichliche Menge von Chlorwasserstoffsäure, unter Bildung von gepaarten chlorhaltigen Säuren, die jedoch nicht genauer untersucht wurden, ob sie mit denen von Zinin identisch sind. Behandelt man Quadrichlornaphtalin mit rauchender Schwefelsäure, und verfährt man im Uebrigen, wie bei den Kalisalzen angegeben worden ist, so erhält man ein Kalisalz von einer neuen Säure, der *Quadrichlornaphtalinsäure*. Dieses Salz ist fast unlöslich in kaltem Wasser und wenig löslich in siedendem, aber dagegen ziemlich löslich in siedendem Alkohol, woraus es sich in mikroscopischen Sphäroiden wieder absetzt. Laurent fand darin 22 Proc. $\dot{K}\ddot{S}$, während die Rechnung 22,6

Proc. gibt, und er stellt dafür die Formel $C^{20}H^{5}Cl^{4}K\ddot{S}$ auf. — Laurent tadelt dann Berzelius' Formel $= C^{20}H^{8}\dot{S}^{2}$ für das Sulfonaphtalin, indem er vermuthet, dass sie richtiger $= C^{20}H^{7}\ddot{S}$ sei, und zuletzt geht er zu den ihm eigenthümlichen Speculationen über, in welcher Beziehung ich jedoch auf die Original-Abhandlung verweisen zu müssen glaube.

Anisol und dessen Derivate. Schon früher hat Cahours [1]) gezeigt, dass Anisol gebildet wird, sowohl wenn man anissauren (dragonsauren Berz.) Baryt mit einem Ueberschuss an Base destillirt, als auch wenn man auf dieselbe Weise das mit der Anissäure in Betreff der relativen Atome gleich zusammengesetzte spirsaure (salicylsaure) Methyloxyd behandelt. Derselbe Chemiker [2]) hat nun einen Theil der Derivate von Anisol genauer geprüft. Das Anisol $= C^{14}H^{8}O^{2}$ ist eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit von 0,991 specif. Gewicht bei + 15°, und siedet bei + 152°. Es löst sich in seiner gleichen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure zu einer in Wasser löslichen Verbindung, woraus durch Sättigen mit kohlensaurem Baryt und Verdunsten der Flüssigkeit ein Barytsalz in farblosen, glänzenden Blättern krystallisirt erhalten werden kann. Behandelt man dagegen das Anisol mit rauchender Schwefelsäure, so schlägt Wasser aus der Lösung krystallinische Flocken nieder, die sich in Alkohol lösen, und welche sich daraus beim Verdunsten in nadelförmigen Krystallen wieder abscheiden. Lässt man Chlor oder Brom auf das Anisol einwirken, so bilden sich krystallisirte Substitutionsproducte. Behandelt man das Anisol mit Salpetersäure, so bilden

1) Jahresb. XXVI, 853.
2) Ann. de Ch. et de Phys. XXVII, 339.

sich unter ungleichen Umständen zwei verschiedene Producte. — *Nitranisol* (Anisol mononitrique) entsteht, wenn man rauchende Salpetersäure tropfenweise zu eiskaltem Anisol setzt. Man erhält eine schwarzblaue ölartige Flüssigkeit, welche durch Behandeln mit Kalihaltigem Wasser und durch Destillation gereinigt wird, nachdem man sie vorher durch Chlorcalcium entwässert hat. Bei dieser Destillation geht zuerst noch unverändertes Anisol über, und darauf, wenn der Siedepunkt constant auf + 260° gestiegen ist, das Nitranisol. Dieser Körper ist ein ambrafarbiges, zähflüssiges Liquidum, schwerer als Wasser, und siedet bei + 262—264°. Er riecht aromatisch und dem Bittermandelöl ähnlich, verändert sich nicht durch Kali und in der Wärme, löst sich in concentrirter Schwefelsäure auf, und wird durch Wasser unverändert daraus wieder niedergeschlagen. Bei der Analyse wurde er zusammengesetzt gefunden aus: Nitranisol.

	Gefunden	Berechnet
C^{14}	55,19	54,90
H^{7}	4,84	4,57
N	9,29	9,14
O^{6}	—	31,39

was der Formel $C^{14}H^{7}NO^{6}$ entspricht, die aber Cahours mit $C^{14}\frac{H^{7}}{\ddot{N}}O^{2}$ ausdrückt.

Vermischt man Anisol mit einer Lösung von Ammoniumsulfhydrat in Alkohol, so schlägt sich Schwefel nieder, während eine neue Base, das *Anisidin* gebildet wird. Man reinigt diese Base dadurch, dass man die Alkohollösung bis auf $\frac{1}{8}$ oder $\frac{1}{4}$ ihres Volums verdunstet, die braune Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure vermischt, dann Wasser zusetzt, und den Schwefel abfiltrirt. Verdunstet man nun die filtrirte Anisidin.

gelbbraune Lösung in gelinder Wärme, so schiesst daraus das salzsaure Salz in Nadeln an. Man presst diese Krystalle zwischen Löschpapier, und destillirt sie dann mit einer concentrirten Lösung von Kali, wobei das Anisidin in Gestalt eines Oels mit den Wasserdämpfen überdestillirt, welches dann beim Erkalten erstarrt. Das Anisidin wurde zusammengesetzt gefunden aus

	Gefunden	Berechnet
C^{14}	67,85	68,29
H^{9}	7,15	7,32
N	—	11,38
O^{2}	—	13,01,

wonach Cahours dafür die Formel $C^{14}H^{9}NO^{2} = C^{14}H^{6}O^{2}Ak$ aufstellt, mit der Bemerkung, dass es 2 Atome Sauerstoff mehr als das Toluidin enthalte, aber für die Controle sind von ihm keine genauere Bestimmungen gemacht worden. Diese Base bildet mit Salzsäure ein in feinen farblosen Nadeln krystallisirendes Salz, und das Platindoppelchloridsalz derselben schiesst beim Erkalten in gelben Nadeln an. Mit Oxalsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure gibt das Anisidin ebenfalls krystallisirbare Salze.

Nitranisidin. Behandelt man das Binitranisol (Anisol binitrique, einen Körper, worüber ich weiter unten im Zusammenhange mit anderen Producten berichten werde) $= C^{14}H^{6}O^{4}\ddot{\bar{N}}^{2}$ mit Alkohol und Schwefelammonium, so tritt eine starke Reaction ein, wobei in der Alkohollösung ein Körper gebildet wird und aufgelöst bleibt, welcher Säuren neutralisirt und damit krystallisirbare Salze hervorbringt. Zur Abscheidung dieser Base wird der Alkohol in gelinder Wärme bis zu $\frac{1}{8}$ des Volums der Flüssigkeit abdestillirt, dieselbe mit Salzsäure im geringen Ueberschuss versetzt, gekocht, filtrirt und mit

Ammoniak gefällt. Man erhält einem röthlichen, krystallinischen Niederschlag, welcher nach dem Waschen mit Wasser, Trocknen und Umkrystallisiren mit Alkohol rein erhalten wird. Die so gereinigte Base ist *Nitranisidin* genannt worden (Anisidine nitrique). Sie krystallisirt in langen, granatrothen, glänzenden Nadeln, ist unlöslich in kaltem Wasser aber ziemlich löslich in siedendem Wasser, und sehr leicht in siedendem Alkohol, so wie auch in Aether. Das Nitranisidin wurde zusammengesetzt gefunden aus

	Gefunden			Berechnet
C^{14}	50,16	49,91	49,79	50,00
H^{8}	4,89	4,85	4,81	4,76
N^{2}	16,52	16,59	—	16,67
O^{6}	—	—	—	28,57,

was der Formel $C^{14}H^{8}N^{2}O^{6} = C^{14}H^{5}O^{3}\ddot{N}Ak$ entspricht.

Es schmilzt beim Erhitzen und erstarrt dann beim Erkalten in langen Nadeln, und es scheint auch unverändert sublimirt werden zu können. Mit Salpetersäure bildet es zwar ein Salz, aber mit rauchender Salpetersäure verwandelt es sich in eine zähe Masse, die sich nicht mehr in Säuren auflöst. Brom verwandelt es in eine harzartige Masse.

Nitranisidin-Chlorammonium $C^{14}H^{5}O^{5}\ddot{N}AmCl$ wird erhalten, wenn man die Base in siedender Chlorwasserstoffsäure auflöst, worauf das Salz beim Erkalten daraus anschiesst. Man presst die braune Mutterlauge aus und reinigt es durch einige Umkrystallisirungen. Es bildet dann fast farblose prismatische Nadeln, welche vollständig analysirt worden sind.

Nitranisidinammonium-Platinchlorid, $C^{14}H^{5}O^{3}\ddot{N}AmCl + PtCl^{2}$, wird erhalten, wenn man warme und con-

centrirte Lösungen von dem vorhergehenden Salz und von Platinchlorid vermischt und dann erkalten lässt, wobei das Salz sich in orangebraunen Nadeln absetzt. Dasselbe ist auf den Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Platin analysirt worden.

Nitranisidin-Bromammonium, $C^{14}H^{5}O^{5}\ddot{N}AmBr$, wird auf ähnliche Weise, wie die Chlorverbindung erhalten, der es auch in seinen Verhältnissen ähnlich ist.

Schwefelsaures Nitranisindin-Ammoniumoxyd, $C^{14}H^{5}O^{5}\ddot{N}\dot{A}m\dddot{S}$, bildet nach der Reinigung fast farblose Nadeln, ist in Wasser sehr leicht löslich, und wurde auf den Gehalt an G, H und N analysirt.

Salpetersaures Nitranisidinammoniumoxyd, = $C^{14}H^{5}O^{5}\ddot{N}\dot{A}m\ddot{\ddot{N}}$, wird erhalten, wenn man die Base bei gelinder Wärme in verdünnter Salpetersäure auflöst, worauf es beim Erkalten in braunen Nadeln daraus anschiesst. Man reinigt es durch Auspressen zwischen Löschpapier und Umkrystallisiren mit schwach saurem warmen Wasser. Es bildet dann ziemlich grosse prismatische Nadeln, und ist vollständig analysirt worden.

Benznitranisidinamid. Bringt man das Nitranisidin in Benzoe-biaci-chlorid (Chlorbenzoyl) und erhitzt man sie vorsichtig zusammen, so bildet sich eine feste Masse, welche eine eigenthümliche Verbindung enthält, die dem Benzamid entspricht, und welche *Benznitranisidinamid* genannt worden ist. Man reinigt sie von eingemengter Benzoesäure und Nitranisidin durch Waschen mit Wasser, Salzsäure, schwachem Alkali und mehr Wasser, und zuletzt durch Krystallisiren mit siedendem Alkohol. Das Benznitranisidinamid krystallisirt aus Alkohol in feinen, zusammengewebten, blonden Nadeln, ist unlöslich in kaltem und in warmem Wasser, wenig lös-

lich in kaltem Alkohol, aber leicht löslich in siedendem Alkohol. Aether löst selbst im Sieden wenig davon auf. Es schmilzt beim Erhitzen und verflüchtigt sich dann. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Wärme mit dunkelbrauner Farbe auf. Bei der Analyse wurde es zusammengesetzt gefunden aus

	Gefunden		Berechnet
C^{28}	61,55	61,52	61,76
H^{12}	4,53	4,62	4,41
N^{2}	10,09	—	10,29
O^{8}	—	—	23,54,

was der Formel $C^{14}H^{5}O^{3}\ddot{N}$, NH^{2} + $C^{14}H^{5}O^{2}$ entspricht.

Cinnanitronisidinamid, $C^{14}H^{4}O^{3}\ddot{N}$, NH^{2} + $C^{18}H^{12}O^{2}$, Cinnanitronisidinamid. wird erhalten, wenn man das Nitranisidin in derselben Art, wie vorher, mit Cinnabiacichlorid (Chlorcinnamyl), anstatt mit Benzoebiacichlorid, behandelt. Auch geschieht die Behandlung und Reinigung des entstandenen Products auf dieselbe Weise. Nach der Reinigung ist es wenig in kaltem, aber leichter in siedendem Alkohol löslich, und es schiesst daraus in gelblichen Nadeln an. Es wurde auf den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff analysirt.

Behandelt man das Trinitranisol (Anisol trinitrique Binitranisidin. s. weiter unten) mit Alkohol und Schwefelammonium in der Kälte, so erhält man eine immer dunkler roth werdende Lösung, die sich zuletzt in eine feste Masse verwandelt. Wird das Gemisch nach beendigter Einwirkung aufgekocht, dann auf ein $\frac{1}{8}$ verdunstet, mit verdünnter Salzsäure versetzt, wieder aufgekocht und filtrirt, so erhält man in der abfiltrirten dunkelbraunen Flüssigkeit durch Ammoniak einen rothen Niederschlag, der ein neu gebildetes Alkali ist, *Binitranisidin*, welches nach dem Waschen und Trocknen

ein dunkelrothes oder violettrothes Pulver bildet. Diese Base löst sich wenig in kaltem und auch nur wenig mehr in siedendem Wasser auf. Kalter Alkohol löst es ebenfalls nur wenig auf, aber siedender Alkohol in bedeutender Menge, und aus dieser Lösung setzt sich das Binitranisidin in Gestalt von dunkelvioletten, dem Zinnober ähnlichen Nadeln ab. Von siedendem Aether wird es auch etwas aufgelöst. Es schmilzt beim Erhitzen und erstarrt dann beim Erkalten zu einer dunkel violetten, krystallinischen Masse. Mit Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure bildet es krystallisirbare Salze, wenn man die Säure im Ueberschuss anwendet, aber durch Wasser werden diese Salze zersetzt, wobei die Base frei wird. Durch siedende rauchende Salpetersäure wird das Binitranisidin zersetzt und in eine harzähnliche Masse verwandelt, die sich in Kali mit brauner Farbe auflöst. Bei der Analyse wurde es zusammengesetzt gefunden aus

	Gefunden		Berechnet
C^{14}	39,30	39,22	39,43
H^{7}	3,33	3,37	3,28
N^{3}	19,43	—	19,71
O^{10}	—	—	37,58

Chrysanissäure. Durch Behandeln der Anissäure oder Anissalpetersäure (Dragonsalpetersäure) mit rauchender Salpetersäure bildet sich, je nachdem die Behandlung längere oder kürzere Zeit geschieht, ausser Nitranisol und Binitranisol, zuweilen eine bedeutende Quantität von einer anderen Säure, *Chrysanissäure*, welche aus ihrer Lösung in Alkohol in goldgelben, rhomboidalen Tafeln anschiesst. Am besten wird diese Säure bereitet, wenn man trockne Anissalpetersäure mit ihrer 2½ bis 3fachen Gewichtsmenge rauchender Salpetersäure ½ bis ¾ Stunden lang kocht, und dann die Lösung mit der 15 bis 20fachen Gewichtsmenge Wasser

verdünnt, wodurch sich ein gelbes Oel absetzt, was dann bald erstarrt. Die fein geriebene Masse ist nun ein Gemenge von Chrysanissäure, Nitranisol und Binitranisol; und man behandelt sie mit verdünntem Ammoniak, welches die erstere auflöst und die beiden letzten Körper zurücklässt. Wird die filtrirte Lösung dann verdunstet, so schiesst daraus das chrysanissaure Ammoniumoxyd in braunen Nadeln an, und wird die Lösung derselben im Wasser mit schwacher Salpetersäure zersetzt, so scheidet sich die Säure daraus in gelben Flocken ab, welche zur weiteren Reinigung mit Wasser gewaschen, zwischen Löschpapier ausgepresst und in siedendem Alkohol aufgelöst werden, woraus sie sich dann in kleinen, goldgelben, glänzenden, rhomboidalen Blättern absetzen. Die Chrysanissäure löst sich selbst in siedendem Wasser wenig auf, auch nur höchst unbedeutend in kaltem aber leicht in siedendem Alkohol. Sie löst sich auch in Aether auf, besonders in der Wärme. Sie schmilzt in der Wärme und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; beim stärkeren Erhitzen setzt sie Blätter auf den kälteren Theilen des Erhitzungsgefässes an. Beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure bildet sie Pikrinsalpetersäure, und bei der Destillation mit Chlorkalk gibt sie Chlorpikrin. Mit der zu ihrer Sättigung erforderlichen Quantität Kali gibt sie ein leicht lösliches Kalisalz; setzt man aber mehr Kali hinzu, so wird die Säure zersetzt und eine braune Masse gebildet. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Berechnet
C^{14}	34,47	34,54	34,60	34,57
H^{5}	2,02	1,92	2,07	2,06
N^{3}	17,36	17,63	17,45	17,28
O^{14}	—			46,09,

was der Formel $C^{14}H^{4}N^{3}O^{13} + \dot{H}$ entspricht, welche ausweist, dass sie in ihrem Hydratzustande dieselbe Anzahl von Atomen der darin eintretenden Elemente enthält, wie das Trinitranisol oder ein pikrinsalpetersaures Methyloxyd, welche Aetherart jedoch noch nicht dargestellt worden ist.

Chrysanissaures Ammoniumoxyd, $\dot{N}H^{4} + C^{14}H^{4}N^{3}O^{13}$, wie es bei der Analyse zusammengesetzt gefunden wurde, krystallisirt aus einer ammoniakalischen Flüssigkeit in kleinen braunen Nadeln, deren Lösung mit Kupferoxydsalzen einen gelatinösen, grüngelben, mit Eisenoxydsalzen einen gelben, mit Zinkoxydsalzen einen hellgelben, mit concentrirter Lösung von Quecksilberchlorid einen rothgelben, mit essigsaurem Bleioxyd einen flockigen chromgelben, mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben, und mit salpetersaurem Kobaltoxyd einen gallertartigen, gelben sich etwas ins Grüne ziehenden Niederschlag gibt.

Chrysanissaures Silberoxyd, $\dot{A}g + C^{14}H^{4}N^{3}O^{13}$, wurde bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus

	Gefunden		Berechnet
C^{14}	24,11	23,83	24,00
H^{4}	1,19	1,22	1,14
Ag	30,90	—	30,85

Chrysanissaures Aethyloxyd, $C^{4}H^{5}O + C^{14}H^{3}N^{3}O^{13}$, wird gebildet, wenn man Salzsäuregas bis zur völligen Sättigung in eine Lösung der Chrysanissäure in Alkohol einleitet, die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt und dann Wasser zusetzt. Es bildet sich dabei ein flockiger Niederschlag, den man zuerst mit ammoniakalischem Wasser wäscht, um etwas freie eingemengte Chrysanissäure daraus wegzunehmen, und darauf mit reinem Wasser. Löst man diese Aether-

art in siedendem Alkohol auf, so schiesst sie daraus beim Erkalten in durchsichtigen goldgelben Blättern an. Sie löst sich auch in Aether auf, schmilzt ungefähr bei + 100°, und wurde bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus

	Gefunden		Berechnet
C^{18}	39,70	39,59	39,85
H^{9}	3,27	3,39	3,32
N^{3}	15,27	—	15,49
O^{14}	—	—	41,34

Leitet man die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in kaltes Anisol, so erhält man eine dicke Masse, welche sich mit Wasser in 3 Schichten theilt, nämlich in unverändertes Anisol, welches oben auf schwimmt, wasserhaltige Schwefelsäure, und in einen festen Körper, welcher in Gestalt von feinen Nadeln zu Boden sinkt. Die hierbei gebildete Verbindung ist *Sulfanisolid* genannt worden und man reinigt sie durch Waschen mit Wasser und Krystallisiren mit Alkohol, woraus sie in silberglänzenden Nadeln anschiesst. Das Sulfanisolid ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und in Aether, schmilzt beim gelinden Erhitzen und sublimirt sich in höherer Temperatur. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure auf und bildet damit die Anisolschwefelsäure[1]. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus: Sulfanisolid.

	Gefunden		Berechnet
C^{14}	60,29	60,16	60,42
H^{7}	5,20	5,12	5,03
S	—	—	11,51
O^{4}	—	—	23,04,

was mit der Formel $C^{14}H^{7}SO^{4}$ repräsentirt werden kann.

1) Jahresbericht XXV, 855.

Phenetol. Salithol.

Analoge Verbindungen, wie die vom Anisol, sind sowohl von Baly[1]) als auch von Cahours[2]) dadurch hervorgebracht worden, dass sie die mit aller Sorgfalt getrocknete Verbindung, welche spirsaures Aethyloxyd[3]) mit Baryt bildet, der trocknen Destillation unterwarfen; dabei bleibt kohlensaurer Baryt zurück, während ein neu gebildeter Körper überdestillirt, welchen Cahours *Phenetol* und Baly *Salithol* genannt hat. Nach Baly wird das Destillat von zwei Körpern ausgemacht, von denen der eine, Phenol $= C^{12}H^{6}O^{2}$, in Kali löslich ist, während sich der andere, das Phenetol, darin nicht auflöst. Im Uebrigen geben beide Chemiker einerlei Reinigungsmethode für das Phenetol an, welche darin besteht, dass man das Destillat mit alkalischem Wasser behandelt, dann mit Chlorcalcium entwässert und nun rectificirt. Das Phenetol ist farblos, dünnflüssig, leichter als Wasser, riecht angenehm aromatisch, ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Aether. Es verändert sich weder durch kalte noch warme Kalilauge, und bildet beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure eine gepaarte Säure, deren Barytsalz löslich ist und krystallisirt. Lässt man Chlor darauf einwirken, so bildet sich eine zähe Masse, welche, wenn man sie mehrere Wochen lang ruhig stehen lässt, Merkmahle von Krystallisation zeigt. Brom bildet damit eine harte krystallinische Masse, die sich in

1) Chem. Soc. Quat. Journ. II, 28. — Ann. der Chem. und Pharm. LXXI, 269.

2) Ann. de Ch. et de Phys. XXVII, 463.

3) Das von Baly angewandte spirsaure Aethyloxyd war aus Gaultheriaöl bereitet worden. Er fand, dass diese Aetherart bei + 229°,5 siedet und dass sie 1,097 specif. Gewicht hat.

siedendem Alkohol auflöst und daraus beim Erkalten in Krystallen anschiesst, welche aber ein Gemenge von mehreren Substitutions-Producten zu sein scheinen. Das Phenetol wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Cahours		Baly		
C^{16}	78,48	78,72	78,54	78,45	78,68
H^{10}	8,29	8,22	8,41	8,54	8,19
O^{2}	—	—	—	—	13,13,

und beide Chemiker repräsentiren dasselbe mit der Formel $C^{16}H^{10}O^{2}$, welche darlegt, dass es die Elemente für 2CH mehr enthält, als das Anisol, und für welche Formel Cahours eine weitere Stütze darin erkennt, dass das Phenetol bei + 170° (175° nach Baly) kocht, d. h. dass der Siedepunkt 20° höher ist als der für Anisol.

Binitrophenetol. Binitrosalithol.

Behandelt man das Phenetol mit seiner gleichen Volummenge rauchender Salpetersäure, so tritt nach Cahours eine so heftige Einwirkung ein, dass sich das Gemisch erhitzt. Setzt man dann Wasser hinzu, so scheidet sich ein braunes Oel auf dem Boden ab, welches nach dem Waschen mit alkalischem und darauf mit reinem Wasser keinen constanten Siedepunkt hat, und das was zuerst davon abdestillirt, ist flüssig, während das zuletzt übergehende Oel bald erstarrt. Cahours vermuthet, dass der flüssige Theil davon Nitrophenetol sei, aber er bekam keine hinreichende Menge davon, um es genau untersuchen zu können. Der feste Theil dagegen wird rein erhalten, wenn man das mit Wasser ausgefällte und bald erstarrende Oel, wie es nach einigen Minuten langen Kochen des Phenetols mit der gleichen Volummenge rauchender Salpetersäure, Waschen mit Wasser und Pressen zwischen Löschpapier erhalten wird,

in siedendem Alkokol auflöst und die Lösung erkalten lässt, wobei er sich dann in gelben Nadeln absetzt. Beim langsamen Erhitzen lässt sich dieser Körper unverändert sublimiren, aber er explodirt, wenn man ihn rasch erhitzt. So gereinigt ist er *Binitrophenetol.*

Baly hat dasselbe Product dargestellt und *Binitrosalithol* genannt, indem er Phenetol längere Zeit mit rauchender Salpetersäure kochte, die Flüssigkeit dann mit Wasser fällte, und den Niederschlag einige Male mit Alkohol umkrystallisirte. Beide Chemiker haben diesen Körper analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Cahours	Baly		Berechnet
C^{16}	44,71	43,09	43,71	45,28
H^{8}	4,03	4,11	3,99	3,77
N^{2}	13,03	—	—	13,21
O^{10}	—	—	—	37,74,

wonach dafür die Formel = $C^{16}H^{8}N^{2}O^{10}$ zu sein scheint, der aber sowohl von Cahours als auch von Baly die Gestalt von $C^{16}\frac{H^{8}}{N}O^{2}$ gegeben wird. Baly vermuthet, dass der gefundene niedrigere Gehalt an Kohlenstoff von etwas eingemengtem Trinitrophenetol herrühre.

Nitrophenetidin. Leitet man Schwefelwasserstoffgas in die Lösung des Binitrophenetol in Alkohol, so schlägt sich Schwefel nieder, und der Alkohol enthält dann eine neue Base aufgelöst, welche mit Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure krystallisirbare Salze gibt, und welche selbst in braunen Nadeln krystallisirt. Diese Base hat Cahours *Nitrophenetidin* genannt. In ihrem Verhalten zu Benzoeacichlorid ist sie dem Nitranisidin unter einerlei Umständen ähnlich. Bei einer

partiellen Analyse hat sie sich zusammengesetzt gezeigt aus

	Gefunden	Berechnet
C^{16}	52,60	52,7
H^{10}	5,41	5,5
N^{2}	—	15,4
O^{6}	—	26,4,

sie scheint daher mit der Formel $C^{16}H^{10}N^{2}O^{6} = C^{16}H^{7}O^{5}\bar{N}Ak$ repräsentirt werden zu müssen.

Einwirkung der Salpeter-Schwefelsäure auf organische Körper.

Cahours [1]) hat ferner eine ausführliche Untersuchung über die Producte unternommen, welche durch Einwirkung eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure auf verschiedene Körper gebildet werden.

Binitrogaultheriasäure.

Lässt man spirsaures Methyloxyd tropfenweise in ein abgekühltes Gemisch von gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure fallen, so bekommt man eine tief orangefarbige Flüssigkeit; wenn sich dann die letzten Tropfen von dem spirsaurem Methyloxyd nicht mehr auflösen wollen, so setzt man noch etwas Salpeter-Schwefelsäure hinzu und lässt das Gemisch noch einige Minuten lang ruhig stehen. Darauf wird Wasser zugesetzt, wodurch sich ein fester gelber Körper abscheidet, den man einige Male mit siedendem Alkohol umkrystallisirt, um ihn rein zu kekommen. Er bildet dann fast farblose Schuppen, schmilzt bei 124—125° zu einer klaren gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer fasrigen Masse erstarrt. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt er sich zu dünnen Blättern, und beim raschen Erhitzen verbrennt er mit Zurücklassung einer kohligen Masse. In Folge seiner Eigenschaft, mit Alkalien lösliche krystallisirbare Verbindungen zu bilden, und wegen der dafür gefundenen Zusammensetzung:

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXV, 5.

	Gefunden				Berechnet
C^{16}	39,57	39,37	39,51	69,43	39,66
H^6	2,54	2,62	2,46	2,54	2,48
$\ddot{N}^2$	11,47	11,76	—	—	11,57
O^{14}	—	—	—	—	46,29

wonach er als ein spirsaures Methyloxyd betrachtet werden kann, in welchem 2 Aequivalente Wasserstoff gegen $2\dddot{N}$ ausgewechselt worden sind, nennt Cahours ihn *Binitrogaultheriasäure*, indem er an den Namen spirsaures Methyloxyd von Gaultheriasäure erinnert, in Bezug auf die Eigenschaft, mit Basen salzartige Verbindungen zu bilden. Da jedoch wahrscheinlich nur der Wasserstoff in der wasserfreien Spirsäure bei der Operation durch salpetrige Säure ersetzt worden ist, während das Methyloxyd mit einer anderen Säure gepaart darin vorkommt, und da ausserdem, wie wir sehen werden, 1 Atom Hydratwasser darin enthalten ist, so scheint es mir, dass Cahours Formel $O^{16}H^6\dddot{N}^2O^6$ in C^2H^5O + $C^{14}H^2\dddot{N}^2O^6$ + $\dot{H}$ [1]) verändert werden müsse.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Binitrogaultheriasäure in der Kälte unverändert auf, so dass sie durch Wasser wieder ausgefällt werden kann. Er-

1) Ich für mein Theil glaube, dass diese als eine saure Methyloxydverbindung zu betrachten sein dürfte, die mit anderen Basen Doppelsalze bilden kann, und dass also die richtige Formel dafür $(C^2H^5O + C^7H\dddot{N}O^5) + (\dot{H} + C^7H\dddot{N}O^5)$ oder auch $= (C^2H^5O + C^7HO\dddot{N}) + (\dot{H} + C^7HO\dddot{N})$ ist, worin das $\dot{H}$ des letzten Gliedes gegen eine Base ausgewechselt werden kann. In diesem Fall muss ein neuer Name dafür vorgeschlagen werden, welcher aber so lange aufgeschoben werden kann, bis die Frage genauer erforscht worden ist.

hitzt man die Lösung bis zu + 75° — 80°, so färbt sie sich unter Entwickelung von Kohlensäure roth, und dann scheidet Wasser daraus gelbe Nadeln ab, die sich sowohl in siedendem Wasser als auch in kaltem Alkohol auflösen. Erhitzt man die Lösung bis zu + 100°, so entwickelt sie schweflige Säure und Kohlensäure, die Masse schwärzt sich dann und Wasser scheidet nun braune amorphe Flocken daraus ab. — Von rauchender Salpetersäure wird die Binitrogaultheriasäure ebenfalls unverändert aufgelöst, aber beim Kochen bildet sie damit Pikrinsalpetersäure.

Binitrogaultheriasaures Ammoniumoxyd wird erhalten, wenn man die Säure in warmem und überschüssigem Ammoniak auflöst und die Lösung dann langsam erkalten lässt, wobei das Salz in gelben Nadeln anschiesst, welche bei der Analyse so zusammengesetzt gefunden wurden, dass sie der Formel $NH^4O + (C^2H^3O + C^{14}H^2\ddot{N}^2O^6)$ entsprechen.

Binitrogaultheriasaures Silberoxyd schlägt sich, durch doppelte Zersetzung gebildet, als gelbes Pulver nieder, welches nach dem Trocknen im luftleeren Raume zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{16}	27,15	27,50
H^5	1,37	10,89
N^2	—	8,02
Ag	31,24	30,94
O^{14}	—	32,11

was mit der Formel $\dot{A}g + (C^2H^3O + C^{14}H^2\ddot{N}O^6$ übereinstimmt.

Binitrospirsäure.

Die vorhin erwähnte Verbindung löst sich kalt ohne Veränderung in kaustischen Alkalien auf, kocht man aber die Lösung einige Minuten lang, so bildet sich ein wenig lösliches, rothes und in concentrisch

gruppirten Nadeln krystallisirendes Salz, welches durch Behandlung mit schwacher siedender Salpetersäure schön gelb wird, und sich in vielem Wasser auflöst. Beim Erkalten der Lösung setzt sich ausserdem ein krystallinisches gelbes Pulver ab. Löst man diese rothen oder gelben Fällungen in concentrirter Schwefelsäure bei + 50°, so bildet sich schwefelsaures Kali und ein gelber Körper, welcher durch Zusatz von Wasser abgeschieden wird, und dieser gelbe Körper wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Berechnet
C^{14}	36,78	36,72	36,92	36,84
H^{4}	1,84	1,81	1,89	1,75
N^{2}	12,15	12,35	—	12,28
O^{14}	—	—	—	49,13.

Cahours hat ihn *Binitrospirsäure* genannt, weil die Zusammensetzung so beschaffen ist, dass man sie sich als ein Spirsäurehydrat vorstellen kann, worin 2 Aequivalente Wasserstoff durch $2\dddot{N}$ substituirt worden sind. Cahours giebt daher die Formel $C^{14}H^{4}\dddot{N}^{2}O^{6}$, welche jedoch meiner Ansicht nach wegen der Zusammensetzung des rothen Kalisalzes richtiger die Gestalt von $C^{7}H\dddot{N}O^{3} + \dot{H}$ oder $C^{7}HO\ddot{N} + \dot{H}$ gegeben werden muss, wonach sie also dieselbe Säure ist, welche in der Binitrogaultheriasäure als eine saure Methyloxydverbindung vorkommt. Die Binitrospirsäure krystallisirt in seideglänzenden Nadeln oder in kleinen harten Prismen. Sie löst sich leicht in Alkohol und in Aether, und auch ziemlich leicht in siedendem Wasser. Beim vorsichtigen Erhitzen schmilzt sie und darauf sublimirt sie sich. Sie färbt Eisenoxydsalze roth. Siedende Salpetersäure verwandelt sie in Pikrinsalpetersäure. Concentrirte Schwefelsäure

löst sie in der Kälte unverändert auf, aber bei + 100° wird sie in der Lösung zersetzt, indem sie unter Entwickelung von schwefliger Säure in eine kohlige Masse übergeht. —

Das oben angeführte *rothe Kalisalz* wird rein erhalten, wenn man es zwischen Löschpapier auspresst und dann wiederholt umkrystallisirt, wobei man es dann in concentrisch gruppirten Nadeln erhält. Es verpufft auf glühenden Kohlen. Beim Kochen mit einer concentrirten Kalilauge scheint es zersetzt zu werden. In Folge der Bestimmung des Gehalts an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff scheint es der Formel $KC^7\bar{H}O\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + \dot{\bar{H}}$ zu entsprechen, welcher jedoch Cahours die Gestalt von $C^{14}\bar{H}^3\dddot{N}O + 2\dot{K}$ giebt.

Das *gelbe Kalisalz*, welches durch Kochen des rothen Kalisalzes mit verdünnter Salpetersäure gebildet wird, setzt sich beim Erkalten in Gestalt eines gelben Krystallmehls ab. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, und unlöslich in Alkohol und Aether. Es verpufft auf glühenden Kohlen, und ist zufolge einer vollständigen Analyse der Formel $\dot{K}C^7\bar{H}O\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N} + \dot{\bar{H}}C^7\bar{H}O\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$ entsprechend zusammengesetzt. Es ist also ein saures Salz, während das rothe ein neutrales ist. Cahours stellt jedoch dafür die Formel $\dot{K}C^{14}\bar{H}^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}^2O^5$ auf.

Das *Barytsalz* schlägt sich als ein gelbes Pulver nieder, wenn man die Säure mit Barytwasser behandelt.

Das *Natronsalz* ist viel leichter löslich als das entsprechende Kalisalz.

Das *Silberoxydsalz* wird erhalten, wenn man kohlensaures Silberoxyd mit einer Lösung der Säure kocht, worauf es sich aus der Lösung beim Erkalten

in kleinen Krystallkörnern absetzt, welche zufolge der Bestimmung des Gehalts an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff darin der Formel $\dot{Ag}C^{7}HO\ddot{\bar{N}} + \dot{H}C^{6}HO\ddot{\bar{N}}$ entsprechend zusammengesetzt zu seyn scheinen, aber Cahours stellt dafür die Formel $\dot{Ag}C^{14}H^{5}\bar{N}^{2}O^{5}$ auf.

Die *Aethyloxydverbindung* dieser Säure wird erhalten, wenn man Salzsäuregas in die siedende Lösung dieser Säure in Alkohol leitet, und dann Wasser zusetzt, wodurch sie sich in Gestalt eines schweren Oels abscheidet. Wird dieses Oel mit Wasser gewaschen, in siedendem Alkohol aufgelöst und diese Lösung erkalten gelassen, so scheidet es sich in kleinen glänzenden Tafeln ab. Diese Aetherart schmilzt beim Erhitzen und erstarrt wieder beim Erkalten krystallinisch. Erhält man sie aber mehrere Minuten lang geschmolzen, so bleibt sie lange Zeit nachher noch flüssig, bis sie am Ende zu einer harzigen Masse erstarrt. Mit Kali, Natron und Ammoniumoxyd bildet diese Aetherart krystallisirende Verbindungen. Von concentrirter Kalilauge wird sie zersetzt und in Binitrospirsäure verwandelt. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{18}	42,30	43,11	42,19
H^{8}	3,21	3,20	3,12
N^{2}	10,76	—	10,94
O^{14}	—	—	43,75.

Sie ist also ähnlich, wie das saure weinsaure Aethyloxyd, eine *saure* Aetherart, und sie wird durch die Formel $(C^{4}H^{10}O + C^{7}HO\ddot{\bar{N}}) + (\dot{H} + C^{7}HO\ddot{\bar{N}})$ ausgedrückt, wodurch auch ihre Eigenschaft, mit Basen salzartige Verbindungen zu bilden, erklärt wer-

den kann. Cahours giebt jedoch der Formel die Gestalt von $C^4H^5O + C^{14}H^3\ddot{N}^2O^5$.

Wird der feste gelbe Körper, welcher sich durch Wasser aus der Flüssigkeit abscheidet, die bei der Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf spirsaures Methyloxyd gebildet wird, mit warmem Alkohol behandelt, so bekommt man eine Lösung, in welcher beim Erkalten ein Körper aufgelöst bleibt, während Binitrogaultheriasäure daraus anschiesst. Dieser Körper kann auch erhalten werden, wenn man das bei der angeführten Operation gebildete Metamorphosen-Product sogleich mit kaltem Alkohol behandelt. Bei der freiwilligen Verdunstung des Alkohols schiesst er in gelben Tafeln an, welche Cahours bei der Analyse zusammengesetzt fand aus:

	Gefunden.		Berechnet
C^{19}	33,07	32,91	33,45
H^5	1,63	1,60	1,74
N^3	15,19	—	14,63
O^{18}	—	—	50,18.

Cahours betrachtet ihn als ein spirsaures Methyloxyd, worin 3 Aequivalente Wasserstoff gegen 3 $\ddot{N}$ ausgewechselt worden sind. Man kann sich jedoch nur schwierig eine richtige Vorstellung von der Art seiner Zusammensetzung machen, ungeachtet es mir scheinen will, dass er $= (C^2H^5O + \ddot{N}) + 2(CH^7O\ddot{N})$ seyn kann.

Bei der Behandlung der Anissäure mit schwach warmer rauchender Salpetersäure bildet sich, wie wir wissen, Nitranissäure (Dragonsalpetersäure Berz.). Behandelt man sie aber damit in der Siedhitze, so entwickelt sich Kohlensäure, während zwei neue Körper gebildet werden, von denen der eine, welcher Binitranisol.

sich in Kali auflöst, Pikrinsalpetersäure ist, während der andere in Kali und Wasser fast unlöslich ist. Dagegen löst sich dieser letztere in siedendem Alkohol und Aether, und er setzt sich daraus beim Erkalten wieder in schwach gelben, glänzenden, langen Nadeln ab, die bei + 85° bis 86° schmelzen, und in einem abgeschlossenen Rohr sich beim Erhitzen zu feinen Nadeln sublimiren. Bei der Analyse wurden sie zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{14}	42,27	42,13	42,35
H^{6}	2,99	3,06	3,02
N^{2}	14,24	—	14,14
O^{10}	—	—	40,49

wonach sie Cahours mit der Formel $C^{14}H^{6}N^{2}O^{2}$ repräsentirt und *Binitranisol* nennt, weil 2 Aequivalente Wasserstoff darin gegen 2 N ausgewechselt worden sind. Inzwischen sollte ich glauben, dass dieser Körper richtiger mit der Formel $C^{14}H^{6}O^{4}N^{2}$ ausgedrückt werde. Er stimmt mit dem überein, welcher durch Behandlung des Anisols mit Salpetersäure erhalten wird.

Phanolsalpetersäure.

Durch siedende verdünnte Kalilauge verändert sich das Binitranisol nicht, aber wohl durch siedende concentrirte Kalilauge. Nach anhaltendem Kochen bildet sich dabei ein wenig lösliches Kalisalz, welches in langen, orangegelben Krystallen anschiesst, und welches nach der Zersetzung mit Salpetersäure oder Salzsäure einen in Wasser wenig löslichen Körper absetzt, der aus seinen Lösungen in Alkohol oder Aether in langen hellgelben Blättern anschiesst, und welcher mit Kali, Natron, Ammoniumoxyd und Baryt krystallisirende Salze bildet. In Folge der damit aus-

geführten vollständigen Analysen hat sich dieser Körper als derselbe herausgestellt, welchen Laurent entdeckt und Nitrophenissäure (Phanolsalpetersäure Berz.) genannt hat = $\dot{H}\ddot{\overline{N}} + C^{12}H^{3}\overline{N}O^{4}$.

Trinitranisol.

Die Anissäure löst sich bei gelinder Wärme ohne Farbe in Salpeter-Schwefelsäure auf, aber beim stärkeren Erhitzen entwickelt sich Kohlensäure. Setzt man das Erhitzen fort, bis sich die Flüssigkeit anfängt zu trüben, so theilt sie sich beim Erkalten in 2 Schichten, von denen die obere öläbnlich ist und allmälig erstarrt. Durch Wasser scheidet sich noch mehr von diesem erstarrenden Oel aus der Flüssigkeit ab, welches dabei aber zu Boden sinkt. Das hierbei gebildete Product wird dadurch von Säure befreit, dass man es mit warmem Wasser wäscht. Es löst sich leicht in warmem Alkohol, aber leichter in einem Gemisch von Alkohol und Aether, und es schiesst daraus in rhombischen Tafeln an. Es schmilzt bei + 58 bis 60° und sublimirt sich beim vorsichtigen Erhitzen. Es löst sich unzersetzt sowohl in concentrirter Schwefelsäure als auch in Salpetersäure auf. Bei der Analyse wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden					Berechnet
C^{14}	34,54	34,19	34,45	34,52	34,47	34,56
H^{5}	2,12	1,97	2,06	2,14	2,15	2,05
N^{3}	17,33	17,25	—	—	—	17,28
O^{14}	—	—	—	—	—	46,11

Cahours nennt es Trinitranisol und giebt dafür die Formel $C^{14}\frac{H^{5}}{\ddot{N}^{3}}O^{2}$, welche meiner Ansicht nach in $C^{14}H^{5}O^{5}\ddot{\overline{N}}^{3}$ verwandelt werden muss. Das Trinitranisol wird auch durch Behandlung des Anisols mit Salpeter-Schwefelsäure erhalten.

Pikranissäure. Durch verdünnte alkalische Lösungen wird das Trinitranisol selbst im Sieden nicht verändert, kocht man es aber mit einer concentrirten Kalilauge, so färbt es sich stark rothbraun, und nach einigen Minuten wird es zersetzt, indem sich ein Kalisalz bildet, welches von siedendem Wasser aufgelöst wird, und dann beim Erkalten daraus in langen gelben Nadeln wieder anschiesst. Setzt man Salpetersäure zu der Lösung des Kalisalzes in der Wärme, so scheidet sich daraus beim Erkalten eine Säure in gelben glänzenden Nadeln ab. Diese Säure ist *Pikranissäure* genannt worden. Sie löst sich wenig in kaltem aber bedeutend in siedendem Wasser auf. Von Alkohol und Aether wird sie leicht aufgelöst, und beim freiwilligen Verdunsten schiesst sie daraus in Prismen an. Durch rauchende Salpetersäure scheint sie selbst im Sieden nicht verändert zu werden. Bei der Analyse wurde sie zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden				Berechnet
C^{12}	31,20	31,45	31,21	31,29	31,44
H^{5}	1,36	1,19	1,40	1,30	1,31
N^{5}	18,34	18,46	—	—	18,34
O^{14}	—	—	—	—	48,91,

was der Formel $C^{12}H^{2}N^{3}O^{13} + \dot{H}$ entspricht, welche dieselbe ist, wie für die Pikrinsalpetersäure, aber sie unterscheidet sich davon durch eine andere Krystallform, durch einen anderen Schmelzpunkt und durch eine ungleiche Löslichkeit ihrer Salze u. s. w. Die Salze von *Kali* und *Baryt* sind auf ihren Gehalt an Base analysirt worden. Das Barytsalz krystallisirt beim Erkalten seiner Lösung in gelben, seideglänzenden Nadeln, welche wenig löslich sind. Das *Strontiansalz* ist dem Barytsalz ähnlich. Das *Natronsalz* krystallisirt ebenfalls in gelben Nadeln und ist viel

leichter löslich als das Kalisalz. Das *Ammoniumoxydsalz* ist wenig löslich in kaltem aber leicht löslich in warmem Wasser, und es krystallisirt beim Erkalten zuweilen in gelben und zuweilen in rothen Nadeln, und wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{12}	29,30	29,35	29,27
H^{6}	2,49	2,45	2,43
N^{4}	22,86	22,89	22,76
O^{14}	—	—	45,54,

was der Formel $\dot{N}H^4 + C^{12}H^2N^3O^{13}$ entspricht.

Die Pikranissäure löst Silberoxyd auf und das Silberoxydsalz krystallisirt beim Verdunsten in orangegelben Nadeln.

Bekanntlich bildet sich, wenn man krystallisirte Benzoesäure mit concentrirter und noch besser mit rauchender Salpetersäure kocht, Nitrobenzoesäure, die als dadurch entstanden angesehen werden kann, dass H gegen $\dddot{N}$ ausgewechselt worden ist. Bringt man dagegen geschmolzene Benzoesäure in kleinen Stücken in Salpeter-Schwefelsäure, die bis zu + 50° — 60° erwärmt worden ist, so löst sie sich unter schwacher Gas-Entwickelung auf. Wird die Lösung dann gekocht, bis sie sich zu trüben anfängt, und setzt man dann Wasser zu, so scheiden sich gelbe Flocken ab, die durch Waschen weiss werden. Dieses Product wird dadurch gereinigt, dass man es zwischen Löschpapier presst, dann in siedendem Alkohol auflöst und die Lösung erkalten lässt, wobei es in glänzenden Blättern oder Prismen daraus anschiesst, welche bei der Analyse zusammengesetzt gefunden wurden aus: Binitrobenzoesäure.

	Gefunden					Berechnet
C^{14}	39,53	39,80	39,60	39,27	39,38	39,56
H^{4}	2,03	2,09	1,95	1,94	2,08	1,88
N^{2}	13,22	13,51	—	—	—	13,34
O^{12}	—	—	—	—	—	45,22

Man kann daher annehmen, dass $2H$ in der Benzoesäure gegen $2\ddot{N}$ ausgewechselt seyen, weshalb **Cahours** dasselbe mit der Formel $C^{14}H^{3}\ddot{N}^{2}O^{5} + \dot{H}$ repräsentirt und *Binitrobenzoesäure* nennt. Das für die wasserfreie Säure berechnete Atomgewicht = 2537,5 ist durch zwei Bestimmungen des Gehalts an Silberoxyd in dem Silbersalz dieser Säure controlirt worden, woraus nach einer Mittelzahl das Atomgewicht 2550,4 folgt. Die Binitrobenzoesäure schmilzt beim Erwärmen und kann selbst zu feinen Nadeln sublimirt werden. Sie löst sich etwas in siedendem Wasser und schiesst daraus beim Erkalten wieder an. Aus ihrer Lösung in warmer Salpetersäure setzt sie sich beim Erkalten in harten glänzenden Krystallen ab. Von Schwefelsäure wird sie in gelinder Wärme aufgelöst, aber in höherer Temperatur dadurch zerstört. Mit Kali, Natron und Ammoniumoxyd bildet sie leicht lösliche krystallisirende Salze, aber die Salze von Silberoxyd und Bleioxyd sind wenig löslich. Das *Ammoniumoxydsalz* krystallisirt in feinen, seideglänzenden Nadeln und ist zufolge einer vollständigen Analyse nach der Formel $\dot{N}H^{4} + C^{14}H^{7}N^{2}O^{11}$ zusammengesetzt.

Die *Aethylverbindung* wird erhalten, wenn man die Säure bis zur völligen Sättigung in siedendem concentrirten Alkohol auflöst, wobei sie sich in Gestalt eines schweren Oels abscheidet, und dessen Quantität sich noch vermehrt, wenn man nun Wasser

zusetzt. Man reinigt diesen Aether dadurch von freier Säure, dass man ihn mit wenig verdünntem Ammoniak, darauf mit reinem Wasser wäscht, in siedendem Alkohol auflöst und die Lösung erkalten lässt, wobei er in langen, feinen, glänzenden und schwach gelben Nadeln anschiesst. Beim Behandeln mit kaustischem Kali zersetzt sich dieser Aether leicht in Alkohol und in binitrobenzoesaures Kali. Bei der Analyse wurde er zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Berechnet
C^{18}	44,72	44,67	44,83	45,00
H^{8}	3,49	3,44	3,39	3,33
N^{2}	11,58	—	—	11,67
O^{12}	—	—	—	40,00,

was der Formel $C^4H^5O + C^{14}H^3N^2O^{11}$ entspricht.

Nitrocuminsäure.

Cuminsäure löst sich bei gelinder Wärme in Salpetersäure auf und die Lösung entwickelt beim Erwärmen rothe Dämpfe. Hat das Kochen einige Minuten lang fortgedauert und setzt man dann Wasser zu, so scheidet sich ein Oel ab, welches bald darauf erstarrt. Dieses Product wird dadurch gereinigt, dass man es fein reibt, mit Wasser auswäscht und mit Alkohol krystallisirt. Es bildet blassgelbe Blätter, ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und in Aether, und bildet mit Kali, Natron und Ammoniumoxyd krystallisirbare Salze. Bei der Analyse wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{20}	57,33	57,32	57,41
H^{11}	5,42	5,33	5,26
N	6,79	—	6,69
O^{8}	—	—	30,64

was Cahours mit der Formel $C^{20}H^{11}NO^4$ repräsen-

tirt, mit der Bemerkung, dass es dadurch aus der Cuminsäure gebildet worden sey, dass 1 Aequivalent Wasserstoff darin durch $\dddot{N}$ substituirt worden wäre. Setzt man die Formel = $C^{20}H^{10}O^{2}\ddot{\ddot{N}} + \dot{H}$, so würde das Atomgewicht für die wasserfreie Säure = 2500 seyn, während die Analyse des Silbersalzes ein Atomgewicht von 2512 dafür herausstellte.

Binitrocuminsäure. Setzt man geschmolzene Cuminsäure zu gelinde erwärmter Salpeter-Schwefelsäure, so löst sie sich ohne Gasentwickelung darin auf, erwärmt man aber dann die Lösung, so entwickeln sich reichlich rothe Dämpfe. Nach einer Weile trübt sich die Flüssigkeit und setzt kleine glänzende Krystallflitter ab, welche nach dem Waschen mit Wasser durch Umkrystallisiren mit Alkohol gereinigt werden. Das so gereinigte Product krystallisirt in Blättern ist leicht löslich in Aether, verändert sich nicht durch Kochen mit selbst rauchender Salpetersäure so wie auch nicht durch warmes Ammoniak oder durch concentrirte Lösungen von Kali und von Natron. Cahours fand es zusammengesetzt aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{20}	47,33	47,20	47,25
H^{10}	4,03	3,96	3,93
N^{2}	10,87	10,79	11,03
O^{12}	—	—	37,79,

und er stellt dafür die Formel $C^{20}H^{10}\dddot{N}^{2}O^{4}$ auf, indem er es als dadurch gebildet betrachtet, dass in der Cuminsäure 2 Aequivalente Wasserstoff durch $2\dddot{N}$ ersetzt worden seyen, und er nennt es daher *Binitrocuminsäure*, ungeachtet es nicht die Eigenschaften einer Säure besitzt.

Pteleyloxyd, salpetrigsaures.

Bekanntlich hat Kane[1]) durch Behandlung des Amyl-Alkohols (Aceton Berz.) mit Salpetersäure ein Product erhalten, welches von ihm Mesitic-Aldehyd (Pteleyl-Aldehyd Berz.) genannt worden ist, und ausserdem eine Verbindung, welche von Kane *salpetrigsaures Pteleyloxyd* genannt worden ist, und von welcher er vermuthete, dass sie nach der Formel C^6H^3ON zusammengesetzt sey. Cahours hat nun eine Verbindung dargestellt, welche ebenfalls mit der letzten Formel ausgedrückt werden kann, deren Eigenschaften aber wesentlich von denen verschieden sind, welche Kane für den von ihm dargestellten Körper angiebt. Man erhält sie, wenn man Oenol (Mesitylen Kane) tropfenweise und unter Umrühren zu Salpetersäure setzt, wobei sich ein weisser fester Körper in Gestalt von Flocken absetzt, welche sich nach dem Trocknen aus Nadeln bestehend zeigen. Man reinigt sie durch Umkrystallisiren mit Alkohol, wobei der neue Körper weiss wird, während in dem Alkohol ein gelber Farbstoff aufgelöst bleibt. Dieser Körper lässt sich sublimiren, und wurde bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Berechnet
C^6	42,43	42,29	42,26	42,35
H^3	3,44	3,49	3,61	3,53
N	16,55	—	—	16,47
O^4	—	—	—	37,65.

Analysen von Pflanzen- und Thierstoffen auf ihre unorganischen Bestandtheile.

H. Rose[2]) hat mehrere Analysen mitgetheilt, welche von verschiedenen seiner Zöglinge in seinem Laboratorium ausgeführt worden sind, und welche die unorganischen Bestandtheile mehrerer Pflanzen und

1) Jahresb. XIX, 598.

2) Poggend. Ann. LXXVI, 305.

Theile derselben, so wie auch gewisse Thierstoffe betreffen, nämlich Erbsen und Erbsenstroh, Raps und Rapsstroh, den Kieselsäuregehalt in Equiseteceen, Weizen und Weizenstroh, Ochsenblut, Pferdefleisch, feste und flüssige Excremente von Menschen, Ochsengalle, Kuhmilch, das Weisse und Gelbe von Hühnereiern, Hefe. Da solche specielle Analysen hier nicht wohl speciell angeführt werden können, so weise ich auf die Abhandlung hin.

Thierchemie.

Barral[1]) hat nun die Einzelheiten seiner Versuche über die chemische Statik des menschlichen Körpers genauer mitgetheilt, auf welche die im vorigen Jahresbericht, S. 515, angeführten Aequationen für die Verwendung der verzehrten Nahrungsmittel und für die thierische Wärme gegründet worden waren. Dabei hat er alle Mal 5 Tage lang experimentirt: A) mit sich selbst, 29 Jahr alt und 47,5 Kilogrammen wiegend, und zwar von Ende December bis Anfangs Januar, wo die Mitteltemperatur 0°,54 C war; B) wiederum mit sich selbst, und zwar von Ende July bis Anfang August, wo die Mitteltemperatur + 20°,18 war; C) mit seinem Sohn, welcher 6½ Jahr alt war und 15 Kilogrammen wog, und zwar vom 18—22 Februar, wo die Temperatur = 4°,23 war; D) mit seinem Aufwärter im Laboratorium, welcher 50 Jahre alt war und 58,7 Kilogrammen wog, und zwar vom 14 — 18 März bei einer Mitteltemperatur von 6°,32; und E) mit einem unverheiratheten Frauenzimmer, welches 32 Jahr alt war und 62,2 Kilogrammen wog, und zwar vom 26 — 30 Mai, bei einer Mitteltemperatur von 17°,25. Als ein Mittelre-

Chemische Statik des menschlichen Körpers.

1) Ann. de Ch. et de Phys. XXV, 129.

sultat einer jeden Versuchsreihe von 5 Tagen gibt Barral an:

Tab. I, verbrauchte Nahrungsmittel während eines Tages.

A.	Chlor	7,814		
	Mineralstoffe ohne Chlor	31,264		
	Wasser	1998,592		
	Organische Stoffe, bei + 110° getrocknet, zusammen	717,130	Kohlenstoff	366,189
			Wasserstoff	57,253
			Stickstoff	27,953
			Sauerstoff	265,734
	In Summa 2755 Grammen.			
B.	Chlor	3,220		
	Mineralstoffe ohne Chlor	20,110		
	Wasser	1842,433		
	Organische Stoffe, getrocknet bei + 110, zusammen	520,237	Kohlenstoff	264,886
			Wasserstoff	42,757
			Stickstoff	21,167
			Sauerstoff	191,427
	In Summa 2386 Grammen.			
C.	Chlor	1,885		
	Mineralstoffe ohne Chlor	9,382		
	Wasser	1069,126		
	Organische Stoffe, getrocknet bei + 110°, zusammen	315,812	Kohlenstoff	154,304
			Wasserstoff	23,760
			Stickstoff	7,926
			Sauerstoff	129,822
	In Summa 1396 Grammen.			
D.	Chlor	3,968		
	Mineralstoffe ohne Chlor	31,194		
	Wasser	2001,994		
	Organische Stoffe, getrocknet bei + 110°, zusammen	673,448	Kohlenstoff	331,818
			Wasserstoff	49,290
			Stickstoff	27,260
			Sauerstoff	265,080
	In Summa 2710 Grammen.			
E.	Chlor	5,223		
	Mineralstoffe ohne Chlor	23,500		
	Wasser	1737,386		
	Organische Stoffe, getrocknet bei + 110°, zusammen	573,491	Kohlenstoff	292,739
			Wasserstoff	45,129
			Stickstoff	22,428
			Sauerstoff	213,195
	In Summa 2339,6 Grammen.			

Tabelle II. Ausleerungen während eines Tags durch den Harn und Excremente:

A.	Chlor	5,025		
	Mineralstoffe ohne Chlor	15,386		
	Wasser	1177,764		
	Organische trockne Stoffe	66,425	Kohlenstoff	30,456
			Wasserstoff	5,364
			Stickstoff	13,661
			Sauerstoff	16,944
	In Summa	1265 Grammen.		
B.	Chlor	3,783		
	Mineralstoffe ohne Chlor	12,148		
	Wasser	1032,858		
	Organische getrocknete Stoffe	50,611	Kohlenstoff	22,609
			Wasserstoff	4,102
			Stickstoff	11,076
			Sauerstoff	12,824
	In Summa	1099,4 Grammen.		
C.	Chlor	1,964		
	Mineralstoffe ohne Chlor	6,048		
	Wasser	567,196		
	Organische getrocknete Stoffe	29,392	Kohlenstoff	14,118
			Wasserstoff	2,358
			Stickstoff	4,913
			Sauerstoff	8,003
	In Summa	604,6 Grammen.		
D.	Chlor	3,431		
	Mineralstoffe ohne Chlor	15,256		
	Wasser	1865,708		
	Organische getrocknete Stoffe	78,405	Kohlenstoff	35,029
			Wasserstoff	6,355
			Stickstoff	17,749
			Sauerstoff	19,272
	In Summa	1962,8 Grammen.		
E.	Chlor	3,154		
	Mineralstoffe ohne Chlor	8,005		
	Wasser	1138,220		
	Organische getrocknete Stoffe	42,221	Kohlenstoff	18,179
			Wasserstoff	3,439
			Stickstoff	10,766
			Sauerstoff	9,837
	In Summa	1191,6 Grammen.		

Vergleicht man die verzehrten Nahrungsmittel mit dem, was durch die Ausleerungen wieder abgegeben worden ist, so erhält man die

Tab. III, welche ausweist, was die Nahrungsstoffe mehr enthielten, als ausgeleert worden ist:

	A	B	C	D	E	
Wasser	820,6	809,5	501,9	13,63	599,2	Gramm.
Mineralstoffe ohne Chlor	15,9	8,0	3,3	15,9	15,5	—
Chlor	2,8	0,6	0,0	0,6	2,0	—
Kohlenstoff	335,7	242,3	140,2	296,8	274,6	—
Wasserstoff	51,9	38,7	21,4	42,9	41,7	—
Stickstoff	14,3	10,1	3,0	9,6	11,6	—
Sauerstoff	248,8	178,6	121,8	245,8	203,4	—

Berechnet man nun für die Taf. III und für A, worin der directe Wassergehalt 820 Grammen beträgt, dass 31,1 Grammen Wasserstoff erforderlich sind, um mit der da vorhandenen Sauerstoff-Quantität = 248,8 Grammen 279,9 Grammen „Prädispositions-Wasser" zu bilden, worauf noch 20,8 Grammen Wasserstoff übrig bleiben, welche beim Athmen 166 Grammen Sauerstoff aufnahmen, um damit 187,1 Grammen „Athmungs-Wasser" zu bilden, so erhält man in Summa 1287,8 Grammen „Ausdunstungs-Wasser," welches sich zu dem „Ausleerungs-Wasser" (1177,8 S. Tab. II) wie 1,008 : 1 verhält. — Auf der anderen Seite erfordern die 335,7 Grammen Kohlenstoff, welche die Nahrungsmittel mehr enthalten als die Ausleerungen, 895,2 Grammen Sauerstoff, um damit 1230,9 Grammen Kohlensäure zu bilden, und da diese 1230,9 Grammen Kohlensäure sich den vorhin erhaltenen 1287,8 Grammen Ausdunstungswasser hinzuaddiren, so bekommt man in Summa 2518,7 Grammen Transpiration, welche Zahl sich zu der totalen Ausleerung (1265, S. Tab. II) verhält, wie 1,991 : 1. Macht man dieselben Berechnungen für B, C, D und E, so erhält man folgende Verhältnisse:

Tabelle IV.

Wasser in den Nahrungsstoffen	820,8	809,5	501,9	136,3	599,2	Grammen.
Prädispositions-Wasser	279,9	200,9	137,0	276,5	225,8	„
Athmungs-Wasser	187,1	147,6	55,8	109,8	173,7	„
Gesammtes Ausleerungs-Wasser	1287,8	1158,0	694,7	522,6	998,7	„
Verhältniss x : 1	1,008	1,122	1,225	0,280	0,877	„
Kohlensäure	1230,9	888,4	514,8	1088,3	1006,9	„
Gesammte Transpiration	2518,7	2046,5	1208,7	1610,9	2005,6	„
Verhältniss y : 1	1,991	1,861	1,997	0,863	1,683	„

Aus diesen Versuchen ergibt sich der Schluss, dass die Kohlenstoff-Quantität, welche während 1 Stunde durch die Perspiration verbraucht wurde,

Für A = 13,98 Grammen. Für D = 12,33 Grammen.
„ B = 10,06 „ „ E = 11,42 „
„ C = 5,83 „

gewesen ist, und dass sich diese Quantität vermindert, wenn die Temperatur höher wird. Eben so zeigt es sich daraus, dass die Quantität von Stickstoff, welche durch das Athmen weggehen muss, zwischen ⅛ und ¼ von der beträgt, welche durch die Nahrungsmittel herbeigeführt worden ist, dass aber dieser Stickstoff jedoch nicht mehr als ungefähr 1 Gewichtsprocent von der ausgeathmeten Kohlensäure ausmacht. Die Quantität von Wasserstoff, welche während 24 Stunden durch den Respirationsprocess verbrannt worden ist, stellt sich heraus:

Für A = 20,8 Grammen. Für D = 12,2 Grammen
„ B = 16,4 „ „ E = 16,3 „
„ C = 6,2 „

und ungeachtet es für den Respirationsprocess natürlicherweise gleichgültig sein kann, ob Wasserstoff oder Kohlenstoff durch Respiration oxydirt wird, so will es doch scheinen, wie wenn sich diese

beiden Grundstoffe innerhalb gewisser Grenzen einander ersetzen könnten. In Betreff des Wassergehalts, so legt die folgende 5te Tabelle aufs deutlichste vor, wie er sich bei den Versuchen gezeigt hat:

Tabelle V.

Versuche.	Wasser der Nahrungsstoffe.	Prädispositions-Wasser	Wasser gebildet beim Athmen.	Summa des eingetretenen Wassers.	Wasser im Harn	Wasser in den Excrementen.	Summa von allem ausgeleerten Wasser.	Perspirations-Wasser.	
A.	1998,6	279,9	187,1	2465,6	1071,5	106,3	1177,8	1287,8	Grammen.
B.	1842,4	200,9	131,2	2174,5	978,1	54,8	1032,9	1141,6	„
C.	1069,1	137,0	55,8	1261,9	504,8	62,4	567,2	694,7	„
D.	2002,0	276,5	109,8	2388,3	1723,0	142,7	1865,7	522,6	„
E.	1737,4	225,8	173,7	2136,9	1112,4	25,8	1138,2	998,7	„

Was ferner den Chlorgehalt anbetrifft, so haben die 3 Versuche A, D und E eine grössere Quantität Chlor in den Nahrungsmitteln ausgewiesen als in den Ausleerungen, während die beiden anderen Versuchsreihen ein umgekehrtes Verhältniss herausstellen. Was ferner die trocknen Nahrungsmittel und das Wasser anbetrifft, so legt die folgende Tabelle ihr Verhältniss während eines Tages vor.

Tabelle VI.

	Verzehrte Nahrungsmittel.			In Procenten.	
	Wasser.	Trockne Nahrungsmittel.		Wasser.	Trockne Nahrungsmittel
A.	1998,6	756,3	Grammen	72,5	27,5
B.	1842,4	543,6	„	77,2	22,8
C.	1069,1	327,1	„	76,5	23,5
D.	2002,0	708,7	„	73,8	26,2
E.	1737,4	602,2	„	74,2	25,8

Die Endresultate seiner Versuche über die chemische Statik fasst Barral in den folgenden beiden Tabellen zusammen:

Tabelle VII.

Versuche.	Aufnahme für 1 Tag. Feste und flüssige Nahrungsstoffe.	Sauerstoff.	Summa.	Abgang für 1 Tag. Perspirations-Wasser.	Kohlensäure.	Feste und flüssige Ausleerungen.	Andere Verluste.	Summa.	
A.	2755,0	1061,5	3816,5	1287,8	1230,9	1265,0	32,8	3816,5	Grammen.
B.	2386,0	777,3	3163,3	1141,6	888,4	1099,4	33,9	3163,3	„
C.	1396,2	423,4	1819,6	694,7	514,0	604,6	6,3	1819,6	„
D.	2710,7	889,1	3599,8	522,6	1088,0	1962,8	26,1	3599,8	„
E.	2339,6	886,7	5226,3	998,7	1006,9	1191,6	29,1	3226,3	„

oder, wenn diese Tabelle auf Procente reducirt wird, so entsteht die

Tabelle VIII.

Versuch.	Aufnahme. Feste und flüssige Nahrungsstoffe.	Sauerstoff.	Abgang. Perspirations-Wasser.	Kohlensäure.	Feste und flüssige Ausleerungen.	Andere Verluste.
A.	72,2	27,8	33,8	32,3	33,2	0,7
B.	75,4	24,6	36,1	28,8	34,7	0,4
C.	76,7	23,3	38,2	28,3	33,2	0,3
D.	75,3	24,7	14,5	30,2	54,6	0,7
E.	72,5	27,5	31,0	31,3	36,9	0,8

Chemische Statik der Schaafe.

Barral [1]) hat auch einige ähnliche Versuche mit Schaafen vorgenommen, besonders in Bezug auf ihre Fütterung mit und ohne Kochsalz. Die Versuche sind noch nicht in ihren Einzelheiten mitgetheilt worden, aber es will daraus doch scheinen, dass bei dem Füttern mit Kochsalz der Stickstoffgehalt in den Excrementen bedeutend vermehrt werde.

Werth der Nahrungsstoffe.

Henneberg [2]) zieht aus den Fütterungs-Versuchen, welche er bei Schaafen angestellt hat, folgende Schlüsse: 1) In den Nahrungsstoffen, welche wegen ihrer Zusammensetzung zu einerlei Gruppe von Körpern gehören, ist der Nahrungs-Werth derselben dem Stickstoffgehalt darin proportional. Zu ähnlichen Nahrungsstoffen gehören: Heu der Gräser; Heu und Stroh der Leguminosen; Stroh der Cerealien; Wurzelgewächse; Saamenarten und Getraide. 2. Die erwähnte Proportionalität findet nicht statt, wenn man von der Nahrungsfähigkeit der einen Gruppe auf die einer anderen schliessen will, sondern es ist weit besser, von im Grossen angestellten practischen Versuchen auszugehen, um für den Werth der verschiedenen Nahrungsstoffe unter sich einen Maassstab zu erhalten. Was diese Regeln anbetrifft, so scheint Lassaigne [3]) noch den den älteren Ansichten anzuhängen und zu glauben, dass der eine Nahrungsstoff durch einen anderen ersetzt werden könne, wenn man nur von dem ersetzenden so viel gibt, dass der Stickstoffgehalt darin eben so gross ist, wie in dem durch ihn ersetzten.

---

1) Compt. rend. XXIX, 419.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX, 336.
3) Journ. de Ch. med. V, 424.

Nahrungsversuche mit dem Stieglitz.

Lassaigne[1]) hat einige Versuche mit einem Stieglitz angestellt und gefunden, dass der Stickstoffgehalt in dem Saamen, welcher von diesem Vogel während 4 Tage verzehrt wurde, 0,164 Grammen betrug, während der Stickstoffgehalt in den Excrementen während derselben Zeit nur 0,094 Grammen ausmachte.

Statische Versuche von Millon.

Millon[2]) hat ebenfalls Versuche über die chemische Statik des thierischen Organismus und zwar am Kaninchen angestellt. Hauptsächlich hat er sich mit einer genaueren Erforschung einer Untersuchungsmethode beschäftigt, welche gewählt werden muss, wenn man dabei zu sicheren Resultaten gelangen will, und daher mit den Vorarbeiten, welche dazu erforderlich sind. Mit Grund bemerkt er, dass eine gewisse Fütterung während einiger Tage nicht dahin führen könne, dass die verbrauchte Nahrung und der Inhalt der abgegebenen Producte wahrscheinlich nicht in einem so kurzen Zeitraum mit einander correspondiren und also auf chemisch-analytischem Wege Aufklärung geben könnten. Dazu kommt noch, dass durch das Verdunsten und Trocknen der flüssigen und festen Excremente ein bedeutender Verlust an Stickstoff entsteht. Er glaubt daher in Betreff des letzteren Umstandes, dass die Analysen mit den Producten in dem Zustande gemacht werden müssten, wie sie der Organismus abgibt, dass aber noch weitläufige Untersuchungen und Vorarbeiten erforderlich sein würden, um die Methoden auszuarbeiten, nach welchen man mit hinreichender Schärfe die eintretenden Körper bestimmen kann, weil der Analyse grosse Mengen unterworfen werden müssen.

1) Journ. de Ch. med. V, 620.
2) Compt. rend. XXIX, 595.

Asche von gewissen Thierstoffen.

H. Rose [1]) hat im Zusammenhange mit den Analysen der Asche von einigen Pflanzen auch die Asche analysirt, welche beim Verbrennen von gewissen Thierstoffen erhalten wird, nämlich von Kuhblut, Pferdefleisch, Menschenharn, Menschenkoth, Ochsengalle, Kuhmilch, Eiweiss der Hühnereier und Hefe; aber da solche specielle Analysen mehr einen physiologischen als chemischen Werth haben, so glaube ich, hier nur das Erscheinen von Rose's Arbeit anzeigen zu müssen.

Einfluss des Sauerstoffs u. s. w. auf den thierischen Organismus.

Robin [2]) hat seine Ansichten über den Einfluss vorgelegt, welchen Sauerstoff und solche chemische Agentien, die auf Thierstoffe nach dem Tode schützend wirken, auf den thierischen Organismus ausüben. Ausserdem hat er gewisse andere damit im Zusammenhang stehende Fragen zusammengestellt, in so weit sie von anderen Forschern untersucht worden sind. Da sich aber keine eigentlich neue Versuche dabei von ihm angeführt finden, so beschränke ich mich allein nur auf die Anzeige der in Rede stehenden Abhandlung, welche ausserdem die erwähnten Gegenstände in einer solchen Weise behandelt, dass daraus klar und vollständig ersehen werden kann, was wir darüber wissen.

Reaction auf Proteinverbindungen.

Millon [3]) giebt an, dass eine Lösung von Quecksilber in seiner gleichen Gewichtsmenge verdünnter Salpetersäure ein sehr empfindliches Reagens sowohl auf proteinartige Verbindungen als auch auf die meisten Verbindungen (ausgenommen die Producte, welche durch Einwirkung von Salpetersäure und Chlor

---

1) Poggend. Ann. LXXVI, 305.
2) Journ. de Chem. med. V, 369, 418, 699.
3) Compt. rend. XXVIII, 40.

gebildet werden) ist, welche davon herstammen. Die Reaction, welche darin besteht, dass der Körper eine mehr oder weniger rothe Farbe annimmt, in Folge des Einflusses der in der Quecksilberlösung vorhandenen salpetrigen Säure, findet am besten und vollständigsten bei + 60 — 70° statt, aber sie wird nicht zerstört, wenn man Siedhitze anwendet.

Einwirkung von Zucker und Schwefelsäure auf organische Stoffe.

M. S. Schulze [1]) hat die Pettenkofer'sche Gallenprobe, nach welcher durch Zucker und Schwefelsäure eine violett rothe Färbung entstehen soll, einer genaueren Prüfung unterworfen, und er hat gefunden, dass diese Farbe auch in mehreren und solchen Fällen hervorgebracht wird, wo man völlig sicher seyn kann, dass nicht die geringste Einmischung von Galle vorhanden ist. Bringt man z. B. einen Tropfen Elain mit Zucker und Schwefelsäure in Berührung, so entsteht eine Farbenveränderung von Gelb in Roth und Dunkelviolett, welche an Schönheit und Intensität der von Galle nicht nachsteht. Schulze glaubt auch auf folgende Weise den Körper isolirt zu haben, welcher die violettrothe Farbe hervorbringt. Das Eiweiss von Hühnereiern wird mit 5 Theilen Wasser verdünnt, filtrirt, kalt und unter Umrühren mit so viel Schwefelsäure versetzt, bis sich der Anfangs gebildete Niederschlag wieder aufgelöst hat; zu dieser Flüssigkeit setzt man nun einige Tropfen von einer concentrirten Lösung von Rohrzucker, und erhitzt das Gemisch bis zu + 50°. Nach 10 bis 15 Minuten hat dann die violette Farbe ihre höchste Intensität angenommen. Dann setzt man Ammoniak hinzu, so lange noch ein Niederschlag gebildet wird, wobei aber ein Ueberschuss von Ammoniak vermieden werden muss, weil

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXXI, 266.

sich der Niederschlag sonst wieder auflöst. Der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, und dann wird er durch folgende Eigenschaften characterisirt: Er löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in concentrirter Schwefelsäure mit purpurrother und in verdünnter mit violetter Farbe auf. Salzsäure färbt ihn violett und Salpetersäure gelb. Kali und Ammoniak lösen ihn leicht auf, und aus der Lösung in Ammoniak wird er durch Chlorbarium und basisches essigsaures Bleioxyd gefällt, aber nicht durch Kalkwasser, salpetersaures Silberoxyd oder schwefelsaures Kupferoxyd.

Xanthoproteinsäure.

Van der Pant[1]) hat mit der sogonannten Xanthoproteinsäure eine Menge von analytischen Bestimmungen vorgenommen, je nachdem sie aus ungleichen Materialien oder auf eine ungleiche Weise daraus dargestellt worden war. Was die Bereitungsweisen und die erhaltenen Zahlenwerthe anbetrifft, so muss ich auf die Abhandlung verweisen, indem ich die Schlüsse anführen will, welche auf Grund von Pant's Untersuchungen von Mulder in einem Nachtrage zu der Abhandlung aufgestellt worden sind. Mulder ist nämlich der Meinung, dass alle Proteinkörper durch den Einfluss von Salpetersäure ein und denselben Körper liefern; dass ferner die Xanthoproteinsäure salpetrige Säure in Verbindung mit Protein ist, dass aber, wenn $\ddot{S}$ in dem Proteinkörper enthalten war, auch diese mit in die Xanthoproteinsäure übergeht, deren Formel in ihrem reinen Zustande $= 2C^{36}H^{27}N^{4}O^{12} + \dddot{N}$ ist. Ist die Xanthoproteinsäure durch Einwirkung von Salpetersäure auf eine Proteinsulfamidverbindung gebildet worden, so wird das Sulfamid zer-

1) Pharmac. Centralblatt, 1849, S. 342.

setzt und $\ddot{S}$ gebildet, welche sowohl mit $\ddot{N}$ als auch mit Protein in Verbindung tritt. Die Xanthoproteinsäure ist ein Hydrat, welches das Wasser verliert, wenn sie sich mit Basen verbindet. Da nun das Protein sich mit $\ddot{Cl}$ vereinigen kann zu $Pr + 2\ddot{Cl}$, und da auch die Xanthoproteinsäure mit $\ddot{Cl}$ in Verbindung treten kann, so hält Mulder die empirische Formel $C^{36}H^{25}N^{4}O^{10} + 2\dot{H}$ für so sicher bewiesen, als sich dieses möglicher Weise thun lasse.

Allotropie der Proteinkörper.

Ungeachtet wir noch weit entfernt sind sagen zu können, dass Fibrin, Albumin und Casein eine gleiche Zusammensetzung besitzen, so glaubt doch Draper[1]), dass diese Körper allein nur auf eine allotropische Weise von einander verschieden seyen. Diese Ansicht gründet er vor allen anderen auf die durch Elementaranalysen für sie bereits schon gefundene Zusammensetzung, und ausserdem darauf, dass alle diese Körper in zweierlei Zuständen auftreten können, von denen der eine chemisch activer und der andere chemisch passiver ist. Er berührt ferner die Frage über den ungleichen activen oder passiven Zustand derselben im Nervensysteme, und ob der eine oder andere Zustand bei verschiedenen Krankheitsfällen vorwaltend ist. Ich zweifle daran, dass sich Aerzte durch die gegebenen Erklärungen befriedigt fühlen werden, und glaube, dass sich auch der physiologische Chemiker nicht geneigt finden wird, sich diesen Ideen anzuschliessen.

Blut-Quantität in Thieren.

Weiss[2]) giebt an, dass man die Quantität Blut aus einem Thier mit der grössten Zuverlässigkeit dadurch bestimmen könne, dass man zunächst eine ge-

1) Phil. Mag. XXXII, 229. 241.
2) Journ. für pract. Chem. XLVI, 507.

wisse Quantität Blut auf seinen Gehalt an Eisen untersucht, darauf das ganze Thier verbrennt und nun nach dem Eisengehalt in der Asche die Quantität von Blut berechnet. Bestimmungen über den Blutgehalt in verschiedenen Thieren und Beweise für die Brauchbarkeit dieser Methode sind nicht angeführt worden. —

Vanner[1]) giebt an, dass die Quantität von Blut in Hornvieh, Schaafen und Kaninchen bis zu 5 Procent vom Gewicht des lebenden Thiers hinaufgehe.

Weisses Blut.

Chatin und Sandras[2]) haben ein weisses Blut untersucht

Chloroform im Blut zu entdecken.

Ragsky[3]) theilt folgende Methode mit, um Chloroform im Blute zu entdecken: Man bringt zum wenigsten 1 Unze frisches Blut in eine Flasche, versieht diese mit einem in Knie gebogenen Rohr, und erhitzt im Wasserbade, während man das Rohr an einer Stelle glühend erhält. In dem vorderen Ende des Rohrs ist mit ein wenig Jodkalium vermischter Stärkekleister eingeschoben. Ist nun Chloroform in dem Blute vorhanden, so wird dasselbe daraus verflüchtigt, in dem glühenden Theile des Rohrs zersetzt in Kohle, Chlorwasserstoff und in Chlor, und das letztere macht Jod aus dem Jodkalium frei, welche die Stärke blau färbt. Auf diese Weise soll man $\frac{1}{10000}$ Chloroform im Blute entdecken können.

Respiration.

Scharling[4]) hat seine Versuche fortgesetzt, um die Quantität von Kohlensäure zu erforschen, welche eine Person in einer bestimmten Zeit entwickelt. Eine

---

1) Compt. rend. XXVIII; 649.
2) Journ. de Ch. med. V, 305.
3) Journ. für pract. Chem. XLVI, 170.
4) Danske Vidensk. Selskabs Skrifter. 5 Raekke, 1 Bind. — Journ. für pract. Chem. XLVIII. 435.

erwachsene Mannsperson producirt, wenn sie sich ruhig verhält und nicht arbeitet, nach einer Mittelzahl 44,3 Grammen Kohlensäure in Zeit von 1 Stunde, so dass sie also 12,06 Grammen Kohlenstoff in dieser Zeit verbrennt. Bei angestrengter Arbeit wird in demselben Zeitraum viel mehr Kohlenstoff verbrannt, und eine Mittelzahl von zwei Versuchen weist aus, dass davon während einer Stunde 39,91 Grammen Kohlenstoff verbrannt werden. Dagegen entwickelt ein Säufer weniger Kohlensäure als eine nüchterne Person; bei einem Versuche entwickelte ein berauschter Mann während 1 Stunde nur so viel Kohlensäure, dass diese der Verbrennung von 7,045 Grammen Kohlenstoff entsprach, und bei einem zweiten Versuche entsprach der letztere 10,85 Grammen.

Ausserdem theilt Scharling einige noch nicht beendigte Versuche mit, um die Wärmequantität zu bestimmen, welche sich durch den ganzen Perspirations-Process entwickelt, so wohl in so weit als sie das Athmen als auch die Ausdunstung betrifft, und er zieht aus diesen Versuchen schon den Schluss, dass die durch den Mund und durch die Nase ausgeathmete Kohlensäure nur $\frac{1}{5}$ von der Wärme entwickelt, welche der ganze menschliche Körper hervorbringt.

Hervier und St. Sagier [1]) theilen aus ihren Untersuchungen über die Respiration folgende Resultate mit: Im *gesunden Zustande* finden Abwechselungen in dem Ausathmen von Kohlensäure statt, die mit den Variationen des Barometers zusammenfallen, und zwar auf eine solche Weise, dass für jeden Tag zwei Maxima und zwei Minima stattfinden, die Maxima

1) Compt. rend. XXVIII, 260.

um 9 Uhr Morgens und 11 Uhr Abends, die Minima 5 Uhr Morgens und 3 Uhr Nachmittags. Die Variationen in der Temperatur und dem Luftdruck der Atmosphäre wirken in umgekehrter Weise gegen einander ein; während des Verdauungs-Processes wird weniger Kohlenstoff oxydirt; thierische Nahrungsmittel vermindern und vegetabilische Nahrungsstoffe vermehren die Kohlensäure-Quantität; bei starker Bewegung, nach dem Einathmen von Chloroform oder Aether, so wie auch nach dem Genuss von spirituösen Getränken enthält die ausgeathmete Luft mehr Kohlensäure; während des Schlafs entwickelt sich weniger Kohlensäure als sonst; die Temperatur der ausgeathmeten Luft variirt nicht bemerkbar; Kinder entwickeln mehr Kohlensäure als Erwachsene. Im *kranken Zustande* wird eine grössere Quantität von Kohlensäure ausgeathmet bei der Gehirnentzündung, Peritonitis, Metroovaritis und bei allen Entzündungen, ausgenommen alle solche, welche die Respiration und Circulation hemmen, als Pueinonie, Pleurosie, Pericarditis u. s. w. Auch athmen solche Personen mehr Kohlensäure aus, welche an acuten articulär Rheumatismus leiden, oder während des Anfalls vom intermittirenden Fieber; in allen solchen Krankheiten, welche nicht von Fiebern oder Merasmus begleitet werden, bemerkt man gewöhnlich beim Athmen keine Veränderung in der Kohlensäure-Quantität. Bei Pocken, Masern, Rose, Scharlachfieber, während der Suppuration, im Scorbut, Purpura, Anemia, Wassersucht, Krebs, syphilitischen und scrophulösen Kachexien, Typhus, Ruhr, chronischen Diarrhoeen und in der Lungensucht wird weniger Kohlensäure ausgeathmet. Die Temperatur der ausgeathmeten Luft steht

bei Kranken im directen Verhältnisse zu der Anzahl von Athemzügen.

Doyere[1]) hat die Respiration von Cholera-Kranken studirt und über deren Temperatur einige Beobachtungen gemacht.

Da über die Zusammensetzung der Luft in einem verschlossenen Zimmer, worin mehrere Personen leben, verschiedene Angaben gemacht worden sind, so hat Lassaigne[2]) eine solche Luft untersucht. Die Luft in einem 280 Cubicmeter grossen Zimmer, worin 55 Personen 1½ Stunde lang eingeschlossen gewesen waren, wurde in 100 Theilen zusammengesetzt gefunden aus:

	Unter der Decke.	Auf dem Boden.
Sauerstoff	19,80	20,10
Stickstoff	79,58	79,35
Kohlensäure	0,62	0,55

Ausserdem hat Lassaigne die Luft in einem Pferdestall analysirt und darin die Kohlensäure-Quantität bestimmt, welche verschiedene Thiere während einer Stunde produciren.

Ueber die Zusammensetzung der Luft in Casernen und über die Art, in diesen Wohnungen einen Luftwechsel hervorzubringen, hat Leblanc[3]) eine Abhandlung mitgetheilt, aus der sich schwierig ein kürzerer Auszug machen lässt.

Verdauungs-Process.

Lehmann[4]) hat zahlreiche Versuche über den Verdauungsprocess angestellt. Er hat dabei zu erforschen gesucht, welche relative Quantitäts-Verhält-

1) Compt. rend. XXVIII, 636. XXIX, 454.
2) Journ. für pract. Chem. XLVI, 287.
3) Ann. de Ch. et de Phys. XXVII, 373.
4) Journ. für pract. Chem. XLVIII, 110.

nisse einerseits zwischen Wasser, der freien Säure und dem Körper, welcher die Verdauung bewirkt (Verdauungsferment), und anderseits dem Körper, welcher verdauet werden soll, stattfinden; ob organische oder unorganische Säuren, welche den Säuren des Magens substituirt werden, beim Verdauen eine Wirkung ausüben, welche den Aequivalentgewichten derselben entspricht, und endlich, in welchen wechselseitigen Verhältnissen die verschiedenen eiweissartigen und leimartigen Körper in Betreff ihrer Löslichkeit im Magensafte zu einander stehen. Als allgemeine Resultate seiner Versuche giebt Lehmann an, dass das Verdauungsvermögen bei einem gleichen Pepsingehalt durch einen Zusatz von mehr Wasser oder Salzsäure vergrössert werde, wiewohl ein Gemisch nicht durch Anwendung von nur Salzsäure verdauet; wenn Alkalisalze in einer bedeutenderen Menge dem Magensaft zugesetzt und nicht sogleich, wie bei natürlicher Verdauung, entfernt werden, so wird das Verdauungsvermögen des Magensaftes bedeutend vermindert, und dasselbe kann dadurch ganz aufgehoben werden; ein grösserer Ueberschuss von Salzsäure kann ebenfalls das Verdauungsvermögen des Magensaftes vermindern; Salzsäure kann im Magensafte durch eine äquivalente Gewichtsmenge von Milchsäure ersetzt werden, aber Phosphorsäure und Essigsäure wirken weit schwächer ein.

Pankreassaft. Bernard [1]) hat Versuche mit dem Pankreassaft von Hunden angestellt. Diese Flüssigkeit ist farblos, hell, schleimig, dickflüssig und schäumt beim Schütteln. Sie ist geruchlos, schmeckt salzig, reagirt alkalisch, und coagulirt beim Erhitzen zu einer festen Masse.

---

2) Ann. de Ch. et de Phys. XXV, 474.

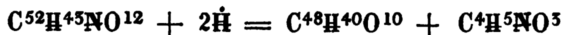
Sie coagulirt auch durch concentrirte Mineralsäuren, Metallsalze, Holzalkohol, Weinalkohol aber nicht durch verdünnte Essigsäure, Milchsäure und Salzsäure. Von Eiweiss, dem sie sehr ähnlich ist, unterscheidet sie sich dadurch, dass sie nach dem Fällen mit Alkohol und Trocknen in gelinder Wärme sich leicht und vollständig in Wasser wieder auflöst und diesem die frühere Schleimigkeit wieder ertheilt. Vermischt man den Pankreassaft mit Oel oder Fett bei + 35°—38°, so bilden sie eine Emulsion, welche Anfangs alkalisch reagirt, die aber bald sauer wird, und dabei zersetzt sich das Fett in Glycerin und in eine fette Säure. Diese Eigenschaften finden sich jedoch nicht bei der Galle, dem Speichel, Magensaft, Blutserum und dem krankhaften Pankreassaft, dagegen zeigt der Pankreassaft von Pferden, Vögeln, Kaninchen u. s. w. die angegebenen Eigenschaften.

Galle. Ochsengalle.

Strecker[1]) hat einige Beobachtungen über die Galle verschiedener Thiere mitgetheilt, und denselben gewisse Bemerkungen über eine in „Scheikundige Onderzoekingen" bekannt gemachte Arbeit über denselben Gegenstand hinzugefügt, welche Arbeit mir jedoch unbekannt geblieben und nur aus Streckers Citationen zur Kenntniss gekommen ist. Was die Ochsengalle anbetrifft, so giebt Strecker für seine Formel für das Dyslysin = $C^{48}H^{36}O^{6}$ neue Belege, und er betrachtet die in den „Scheik. Onderz." vorgeschlagene Formel = $2C^{50}H^{36}O^{6} + \dot{H}$ als unrichtig. Da die im vorigen Iahresberichte mitgetheilte Analyse des cholalsauren Kali's mit einem etwas alkalisch reagirenden Salz angestellt worden war, so hat Strecker dieses Salz jetzt dadurch bereitet, dass er

2) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 147.

die Lösung davon in Alkohol mit einem Ueberschuss von Cholalsäure behandelte und dann Aether zusetzte, wodurch sich das neutrale Salz niederschlug, während freie Cholalsäure in der Flüssigkeit aufgelöst blieb. Die Analyse des so bereiteten Kalisalzes hat jedoch herausgestellt, dass es nach der Formel $C^{48}H^{39}O^{9}\dot{K}$ zusammengesetzt ist und dass also die in dem vorigen Jahresberichte mitgetheilte Formel für diese Säure richtig ist, aber nicht die in den „Scheik. Onderz." angeführte. Ausserdem scheint die bei + 100° getrocknete Cholalsäure bei ihrer Vereinigung mit Kali und Baryt kein Wasser abzugeben. Ob aber die Cholalsäure 38 oder 39 Aequivalente Wasserstoff enthält, ist ein Umstand, der nicht direct mit völliger Zuverlässigkeit entschieden werden kann; doch stimmen die letzteren nicht allein besser mit den Analysen überein, weil ein Unterschied von 0,2 bis 0,3 Procent Wasserstoff zu viel in dem ersten Falle stattgefunden haben müsste, sondern sie erklären auch auf das Deutlichste das Zerfallen der Cholsäure in Cholalsäure und in Glycocoll, denn



$$C^{52}H^{43}NO^{12} + 2\dot{H} = C^{48}H^{40}O^{10} + C^{4}H^{5}NO^{3}$$

Krystallisirte Cholsäure   Cholalsäure   Glycocoll.

Was nun die Cholsäure anbetrifft, so hat Strecker gezeigt, dass die in „Scheik. Onderz." angeführten Analysen von den Verbindungen der Cholsäure mit Natron und Baryt weit besser mit seiner Formel $C^{52}H^{43}NO^{11} + \dot{H}$ übereinstimmen, als mit der in „Scheikundige Onderz." vorgeschlagenen = $C^{54}H^{43}NO^{12} + \dot{H}$. — Die Säure $C^{52}H^{41}NO^{10}$, welche im vorigen Jahresberichte, S. 559, nur im Vorbeigehen erwähnt worden ist, und welche darin nicht

Cholonsäure. benannt worden ist, hat nun den Namen *Cholonsäure*

bekommen. Sie wird nach den „Scheik. Onderz.“ am besten dadurch erhalten, dass man Galle mit essigsaurem Bleioxyd ausfällt, den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die ungelöste Masse mit Wasser auskocht, worin sich Cholsäure auflöst. Wird der Rückstand darauf mit Alkohol behandelt, so zieht dieser einen organischen Körper aus, der durch Wasser daraus ausgefällt werden kann, worauf er sich als ein Gemenge von einer amorphen Masse und von Krystallen zeigt, welche letztere daraus auf ein Filtrum abgeschlämmt werden können. Man reinigt sie dann durch Wiederauflösen in Alkohol und Ausfällen durch Wasser. Behandelt man diesen Niederschlag mit Barytwasser, so bekommt man eine Lösung von cholonsaurem Baryt, während paracholsaurer Baryt unaufgelöst bleibt, der von eingemengter Paracholsäure herrührt. Wird der cholonsaure Baryt durch Salzsäure zersetzt, so schlägt sich die Cholonsäure in durchsichtigen Krystallnadeln nieder, welche in Wasser unlöslich sind, sich aber leicht in Alkohol und in Aether lösen. Die Zusammensetzung der Cholonsäure repräsentirt Strecker mit der Formel $C^{52}H^{41}NO^{10}$, aber Mulder giebt ihr die Formel $C^{54}H^{42}NO^{11}$. Die folgende Uebersicht weist die gefundene und nach beiden Formeln berechnete procentische Zusammensetzung aus:

	Gefunden				Atome	Berechnet	Atome	Berechnet
C	69,1	69,5	69,3	69,5	52	69,8	54	69,2
H	9,3	9,5	9,3	9,6	41	9,2	42	9,0
N	3,2	3,4	—	—	1	3,1	1	3,0
O	—	—	—	—	10	17,9	11	18,8

Das Natronsalz dieser Säure ist nach Strecker $= C^{52}H^{40}NO^{9}\dot{Na}$ und nach Mulder $= C^{54}H^{41}NO^{10}\dot{Na}$, gestützt auf folgende Analysen:

	Gefunden		Atome	Berechnet	Atome	Berechnet
C	66,3	66,0	52	66,5	54	66,2
H	8,9	9,0	40	8,5	41	8,4
N	2,6	—	1	2,9	1	2,8
O	15,5	—	9	15,5	10	16,3
$\dot{Na}$	6,7	6,5	1	6,6	1	6,3

Da nun der gefundene Natrongehalt weit besser mit Strecker's Formel übereinstimmt, als mit der anderen, so scheint daraus zu folgen, dass die richtige Formel für die Cholonsäure $= C^{52}H^{40}NO^{9} + \dot{H}$ ist, worin das Wasseratom gegen Basen ausgewechselt werden kann.

Fäulnissproducte der Ochsengalle.

Buchner[1]) hat sich mit der Untersuchung der Producte beschäftigt, welche gebildet werden, wenn Ochsengalle der freiwilligen Zerstörung überlassen wird. Er hat dabei gefunden, dass sie sich weit rascher verändert, wenn man sie nicht von ihrem Schleim befreit hat, als wenn dieses geschehen ist. Nach einem 4 Wochen langen Stehen an einem mässig warmen Orte enthält die Ochsengalle viel mehr in Aether lösliche Stoffe als vorher, und wird diese Aetherlösung verdunstet und der Rückstand mit Wasser behandelt, so bekommt dieses einen Moschusgeruch, der nicht durch zugesetzte Säuren oder Alkalien zerstört wird. Es werden dabei theils Choloidinsäure oder Cholalsäure, theils Ammoniak und Taurin gebildet. Die beste Darstellungsmethode des Taurins aus Ochsengalle besteht nach Buchner darin, dass man diese Galle 4—6 Wochen lang bei Seite stellt, dann zur Trockne verdunstet und den Rückstand mit Alkohol auszieht, wobei das Taurin unge-

1) Buchn. Repert. II, 289. — Journ. für pract. Chem. XLVI, 147.

löst bleibt. Man reinigt es hierauf durch Auflösen in Aether und Krystallisiren. Setzt man die Galle noch länger, z. B. 6 Monate lang, der Einwirkung der Luft aus, so fängt auch das Taurin an zersetzt zu werden, wobei sich der Schwefel oxydirt zuerst zu schwefliger Säure und darauf zu Schwefelsäure. In gefaulter Galle findet sich nicht bloss Essigsäure sondern auch andere flüchtige Säuren, als Valeriansäure u. s. w.

Fischgalle.

Strecker hat sich *Fischgalle* sowohl von Pleuronectes maximus L. (Rhombus maximus Cuv.), als auch von Gadus Morrhua, Esox lucius und Perca fluviatilis verschafft, und er hat gefunden, dass die Galle von allen diesen Fischen gleiche Eigenschaften besitzt. Als diese Fischgalle im Wasserbade stark eingetrocknet und mit Alkohol behandelt wurde, blieben Gallenschleim und etwas Farbstoff ungelöst zurück, und wurde die Alkohollösung mit Aether vermischt, so schlug sich aller Farbstoff zugleich mit ein wenig von den übrigen Bestandtheilen nieder, und dann wurde die Hauptmasse durch mehr Aether daraus niedergeschlagen. Wurde die von diesem Niederschlage abfiltrirte Lösung stark verdunstet und dann mit vielem Aether vermischt, so schied dieser noch mehr von dem Hauptbestandtheil ab, und als dann die Aetherflüssigkeit verdunstet wurde, krystallisirte Cholesterin aus, verunreinigt durch ein wenig Oel. Der mit Aether erhaltene amorphe Niederschlag verwandelte sich, als er dem Einfluss der Luft ausgesetzt wurde, allmälig in dem Wawellit ähnliche Krystalle, und dieses fand noch leichter und zwar schon in 24 Stunden statt, wenn er mit Aether übergossen wurde. Zufolge mehrfacher von Strecker angestellten Reactions-Verhältnissen mit dem organischen Theil des so kry-

stallisirten Körpers zeigte es sich, dass er in seinen Eigenschaften vollkommen übereinstimmte mit dem in der Ochsengalle beobachteten Schwefel-haltigen Bestandtheil, welcher Choleinsäure genannt worden ist. Dieses wurde auf folgende Weise dargelegt: da die Lösung der vorhin angeführten Krystalle nicht durch neutrales essigsaures Bleioxyd gefällt wird, aber wohl durch das basische Bleisalz, so wurde der Niederschlag mit dem letzteren mit Barytwasser gekocht, die Lösung filtrirt, Kohlensäure hinein geleitet, um den überschüssigen Baryt auszufällen, und die von dem kohlensauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit mit Salzsäure behandelt, wodurch sich ein harzartiger Niederschlag bildete, der sich bei den mehrfach damit angestellten Prüfungen in allen Beziehungen mit der Cholalsäure $= C^{48}H^{39}O^{9} + \dot{H}$ übereinstimmend zeigte, und wurde die von dieser Cholalsäure abfiltrirte Flüssigkeit verdunstet, so wurden daraus allein nur noch Taurin-Krystalle erhalten. Allerdings zeigte sich in der Lösung, aus welcher dieses Taurin angeschossen war, noch eine geringe Quantität von Glycocoll, die aber nur sehr unbedeutend war. Die aus der Fischgalle erhaltenen Krystalle enthielten also hauptsächlich Choleinsäure, welche, wie wir gesehen, in Cholalsäure und in Taurin zerfällt, und ausserdem enthält sie noch geringere Quantitäten von einem cholsaurem Salz. Die Base, mit welcher diese Säuren in der Fischgalle verbunden sind, wird von Kali und nicht von Natron ausgemacht, ein Umstand, der in so fern nicht ohne Interesse ist, als der Fisch doch in einem sehr Natron-reichen Medium lebt, der aber dem Verhalten der Ochsengalle entspricht, welche von einem Natronsalz ausgemacht wird, ungeachtet die Nahrungsmittel des Ochsens weit mehr Kali

als Natron enthalten. Strecker hat jedoch durch Analysen der Gallen aller der oben angeführten Fische, wie sie durch Lösen in Alkohol und Ausfällen durch Aether erhalten wurden, gezeigt, dass sie alle hauptsächlich von choleinsaurem Kali ausgemacht werden. Die Gallen dieser verschiedenen Fische haben nämlich bei der Analyse folgende Resultate gegeben:

	Gadus Morrhua.	Pleuronectes maximus.	Esox lucius.	Perca fluviatilis.
Kohlenstoff	56,10	56,20	59,40	—
Wasserstoff	8,10	8,00	8,30	—
Schwefel	5,66	5,91	5,77	5,99
Schwefelsaures Salz [1]	14,50	17,10	13,90	14,10,

während die Salze der Choleinsäure und Cholsäure mit Kali und Natron in 100 Theilen enthalten müssen:

	Choleinsaures Kali	Choleinsaures Natron	Cholsaures Kali	Cholsaures Natron
Kohlenstoff	56,4	58,1	62,0	64,1
Wasserstoff	8,0	8,2	8,3	8,6
Schwefel	5,8	6,0	—	—
Schwefelsaures Salz	15,7	13,2	17,3	14,6.

Die *Hundegalle* löst sich nach dem Verdunsten bis zur Trockne fast vollständig in Alkohol, und aus dieser Lösung scheidet Aether wenig gefärbte Flocken ab, welche in der Fällungs-Flüssigkeit und noch besser durch Behandeln mit Aether ein krystallinisches Ansehen annehmen. Dieser Niederschlag gab bei seiner Zersetzung Cholalsäure und Taurin, ohne Spur von Glycocoll, und er wird von choleinsaurem Natron = $\dot{N}aC^{52}H^{44}NS^{2}O^{13}$ ausgemacht, indem die Analyse gab: Hundegalle.

1) Dieses ist durch Befeuchten des vorher geglüheten Rückstandes mit Schwefelsäure und Abrauchen der überschüssigen Säure bestimmt worden.

	Gefunden	Berechnet
C^{52}	58,2	58,4
H^{44}	8,2	8,2
N	—	2,6
S^{2}	5,9	6,0
O^{15}	—	19,3
Ṅa	5,8	5,8

Die Eigenschaften der Hundegalle scheinen von der Nahrung abhängig zu sein. Nach Schlieper's [1]) Analyse der Schlangengalle scheint auch diese hauptsächlich von choleinsaurem Natron ausgemacht zu werden.

Schaafgalle. Die *Schaafgalle* hat mit der vorhergehenden viele Aehnlichkeit, indem sie bei ihrer Zersetzung Cholalsäure und Taurin gibt und nur eine Spur von Glycocoll. Sie ist weniger gefärbt, als die vorhin angeführten Gallen, und ihr Farbstoff scheint derselbe zu sein, wie der in der Ochsengalle. Die Base darin ist Natron.

Schweinegalle. Im Jahresberichte XXVIII, 502, ist eine Untersuchung der *Schweinegalle* von Strecker und Gundelach mitgetheilt worden. Die darin vorhandene Säure wurde Hyocholinsäure genannt und diese nach der Formel $C^{54}H^{43}NO^{10}$ zusammengesetzt gefunden. Aber da sich in der Schweinegalle ein Gehalt von etwas Schwefel herausstellte, so hat Strecker diese Galle einer genaueren Prüfung unterworfen, bei der sich die angegebene Formel zwar als völlig richtig bestätigt hat, aber es zeigte sich dabei auch, dass der in der Galle enthaltene Schwefel von einer vorhandenen Schwefel-haltigen Säure herrührt, welche bei ihrer Zersetzung die Bildung von Taurin veran-

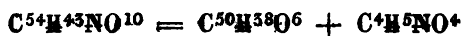
1) Jahresbericht XXVII, 620.

lasst, welche wahrscheinlich nach der Formel $C^{54}H^{45}NS^{2}O^{12}$ zusammengesetzt ist, und für welche Strecker den Namen *Hyocholeinsäure* vorschlägt.

Wird die *Hyocholinsäure* mit *Salzsäure* gekocht, so erleidet sie, wiewohl sehr langsam, eine Veränderung, wobei sich zuerst eine harzartige und wenig flüssige Masse bildet, die aber nach mehrtägigem Kochen fast fest wird. Die im Wasser unlösliche, harzähnliche Masse ist im Anfange leichtlöslich sowohl in Alkohol als auch in Ammoniak, aber dagegen unlöslich in Aether. Inzwischen nimmt ihre Löslichkeit in Alkohol allmälig ab und dann löst sie sich leicht in Aether auf. Das Endproduct, welches dabei gebildet wird, ist eine dem Dyslysin entsprechende Verbindung, welche ziemlich farblos erhalten wird, wenn man sie aus ihrer Lösung in Aether durch Alkohol niederschlägt. Der so gereinigte Körper ist unlöslich in Ammoniak, aber er löst sich in einer Lösung von Kali in Alkohol. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Berechnet
C^{50}	77,61	77,72
H^{38}	9,97	9,84
O^{7}	12,42	12,44

was der Formel $C^{50}H^{38}O^{6}$ entspricht, welche sich nur um 2CH von der für das Dyslysin aus Ochsengalle unterscheidet. Da sich in der Flüssigkeit, welche von dem in Rede stehenden dem Dyslysin ähnlichen Körper der Schweinegalle abfiltrirt worden ist, auch Gycocoll findet, welches sowohl durch eine Analyse als auch durch andere Reactions-Prüfungen bewiesen wurde, so lässt sich die Zersetzung der Hyocholinsäure beim Kochen mit Salzsäure auf folgende Weise erklären:



$$C^{54}H^{43}NO^{10} = C^{50}H^{38}O^{6} + C^{4}H^{5}NO^{4}$$

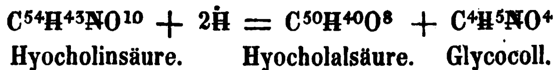
Glycocoll.

Kocht man die *Hyocholinsäure mit starker Kalilauge* 24 Stunden lang, und setzt man dann Salzsäure hinzu, so schlägt sich eine Säure nieder, welche nicht mehr Hyocholinsäure ist, und welche daher den Namen *Hyocholalsäure* bekommen hat. Die gefällte Hyocholalsäure wird durch Waschen von Chlorkalium befreit. Sie löst sich dann leicht in Alkohol aber weniger leicht in Aether. Von Wasser wird sie nur unbedeutend aufgelöst. Beim Verdunsten ihrer Lösung in Alkohol bleibt sie als eine amorphe Masse zurück, aber durch einen Zusatz von Wasser wird sie zuweilen in kleinen Krystallen erhalten, welche unter einem Mikroscop als sechsseitige Tafeln erscheinen. Durch Zusatz von Aether wird sie leicht in Krystallen erhalten. Die bei + 120° getrocknete Säure wurde zusammengesetzt gefunden aus

	Gefunden				Berechnet
C^{50}	74,5	—	74,1	74,2	74,25
H^{40}	10,3	9,9	10,0	10,0	9,90
O^{8}	—	—	—	—	15,85,

was der Formel $C^{50}H^{40}O^{8}$ entspricht. Diese Formel scheint jedoch noch die Elemente von 1 Atom basischem Wasser einzuschliessen, weil nicht allein ihr Barytsalz nach dem Trocknen bei + 200° eine Zusammensetzung herausstellte, welche durch die Formel $\dot{B}aC^{50}H^{39}O^{7}$ ausgedrückt wird, sondern ausserdem auch das, nach dem vorhergehenden Trocknen bei + 130° bis 160° erhaltene Barytsalz beim Erhitzen bis zu + 180° — 200° noch 1,4 bis 1,8 Procent Wasser verlor, während dieser Wassergehalt nach der Rechnung 1,8 Procent sein müsste. Die Bildung der Hyocholalsäure aus der Hyocholinsäure

scheint am besten auf folgende Weise erklärt zu werden:



$$C^{54}H^{43}NO^{10} + 2\dot{H} = C^{50}H^{40}O^{8} + C^{4}H^{5}NO^{4}$$

Hyocholinsäure. Hyocholalsäure. Glycocoll.

Eigenthümliche Base in der Schweinegalle.

Strecker gibt ferner an, dass die Schweinegalle ausserdem noch eine geringe Menge von einem basenartigen Körper enthalte, den er dadurch bekam, dass er frische Galle mit verdünnter Salzsäure ausfällte und den ausgewaschenen Niederschlag längere Zeit mit Salzsäure kochte. Die schleimige und hochgelbe Masse nahm dabei eine dunkelgrüne Farbe an und wurde spröde. Wurde sie nun pulverisirt, mit Wasser ausgekocht und die Lösungen in Salzsäure und Wasser verdunstet, so blieb ein Rückstand zurück, der grösstentheils salzsaures Glycocoll war. Wurde dieser Rückstand in Wasser aufgelöst, die Lösung so lange mit Bleioxyd gekocht, als sich noch Ammoniak entwickelte, und darauf die Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, so entstand eine fast farblose Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Schwefelsäure, Verdunsten bis zur Trockne und Behandeln mit Alkohol schwefelsaures Glycocoll und schwefelsaures Natron zurückliess, während sich ein Körper auflöste, der nach einem Zusatz von Salzsäure durch Platinchlorid einen hellgelben flockigen Niederschlag gab, der sich leicht in Wasser löste und beim Verdunsten in Nadeln daraus anschoss. Durch Alkohol wurde er aus seiner Lösung in Wasser niedergeschlagen. Diese Base reagirt stark auf geröthetes Lackmuspapier und bildet in Wasser leicht lösliche Salze, die sich grösstentheils auch in Alkohol auflösen. Sie zieht Kohlensäure aus der Luft an, und zeigte bei der Prüfung einen Gehalt an Schwefel.

Gänsegalle.

Marsson [1]) hat sich mit der Untersuchung der Gänsegalle beschäftigt. Diese Galle, deren Gewicht nach einem allgemeinen Durchschnitt zu 3 Grammen geschätzt werden kann, enthielt bei der Analyse in 100 Theilen:

Fett und Cholesterin	9,36
Schleim	2,56
„Gereinigte Galle" und Farbstoff, löslich in Alkohol aber unlöslich in Aether	17,06
Wasser	80,02

Cherocholinsäure.

Die von Farbstoff so weit wie möglich befreite „gereinigte Galle" reagirt sauer, schmeckt Anfangs süss aber nachher bitter, wird nicht durch Essigsäure, Oxalsäure, salpetersaures Silberoxyd, essigsaures Bleioxyd und Quecksilberchlorid gefällt, aber Chlorbarium, Chlorcalcium, Salzsäure und basisches essigsaures Bleioxyd gaben dagegen pflasterähnliche Niederschläge. Setzt man Aether zu der Lösung dieser Galle in Alkohol, so bildet sich ein Niederschlag, welcher allmälig krystallisirt und dessen Krystalle unter einem Mikroscop als rhombische Tafeln erscheinen. Nach dem Trocknen bei + 110° wurde diese gereinigte Gänsegalle zusammengesetzt gefunden aus

Kohlenstoff	57,19	
Wasserstoff	8,39	
Stickstoff	3,48	
Schwefel	6,45	— 6,23
Sauerstoff	19,82	
Natron	4,78	

Nach den angeführten Beobachtungen glaubt Marsson, dass die Gänsegalle eine eigenthümliche, von der Choleinsäure verschiedene, Schwefel-haltige Säure

1) Archiv der Pharm. LVIII, 138.

enthalte, welche er *Cherocholinsäure* (von χην Gans) zu nennen vorschlägt.

Cholesterin.

Zwenger[1]) hat seine Untersuchungen über das Cholesterin fortgesetzt und nun ihr Verhalten gegen Phosphorsäure geprüft. Verdunstet man unter fortwährendem Kochen 1 Theil Cholesterin mit 6—8 Theilen concentrirter Phosphorsäure, so wird das Cholesterin zersetzt, wenn die Flüssigkeit eine Temperatur von + 137° erreicht hat. Man muss nun vorsichtig eine höhere Temperatur vermeiden und auch das Schmelzen nicht zu lange fortsetzen, weil sonst secundäre Producte dabei gebildet werden. Behandelt man die zerschmolzene Masse mit Wasser, so zieht dieses Phosphorsäure aus, mit Zurücklassung einer schmutzig weissen breiartigen Masse, welche zwei neue Kohlenwasserstoffe enthält, welche *αCholesteron* und *βCholesteron* genannt worden sind.

αCholesteron ist davon der Kohlenwasserstoff, welcher den grössten Theil des mit warmem Wasser gewaschenen Rückstandes ausmacht, und welcher erhalten wird, wenn man diesen mit siedendem Alkohol behandelt. Das erste Alkoholextract enthält etwas Phosphorsäure und wird daher allein genommen, weil das αCholesteron daraus nicht so leicht auskrystallisirt, aber aus den folgenden Auszügen schiesst es beim Erkalten in langen feinen Nadeln an. Durch Umkrystallisirung mit absolutem Alkohol wird es in farblosen, durchsichtigen, geraden rhombischen Prismen erhalten, welche zweiseitig zugespitzt sind. Es schmilzt bei + 68° zu einer klaren Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt. In höherer Temperatur kocht es und es kann dann fast unverändert

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX, 347.

überdestillirt werden. Es verbrennt mit russender Flamme, wird durch Chlor mit Entwickelung von Salzsäure zersetzt, so wie es sich auch durch Salpetersäure zersetzt. Es färbt Schwefelsäure roth, ist unlöslich in kaltem Wasser und wenig löslich in kaltem Alkohol, aber es löst sich leicht in Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Bei der Analyse wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Mittel
Kohlenstoff	87,60	87,73	87,77	87,70
Wasserstoff	12,06	12,17	12,12	12,16

βCholesteron ist in den in siedendem Alkohol unlöslichen Rückstande enthalten. Behandelt man diesen mit siedendem Aether, so löst sich darin das βCholesteron und scheidet sich daraus beim Erkalten und Verdunsten in Gestalt einer glänzenden und krystallinischen Masse ab, welche dann weiter dadurch gereinigt wird, dass man sie mit Alkohol behandelt und darauf mit Aether umkrystallisirt. Das βCholesteron löst sich schwierig, selbst in warmem Aether, aber dagegen leicht in fetten und flüchtigen Oelen. Es krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei + 175° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Ohne Zersetzung kann es nicht destillirt werden und es verbrennt mit russender Flamme. Es wurde in 100 Theilen zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden		Mittel
Kohlenstoff	87,56	87,88	87,70
Wasserstoff	12,14	11,98	12,04

Diese Kohlenwasserstoffe haben also unter sich eine gleiche procentische Zusammensetzung als auch dieselbe wie der, welcher durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Cholesterin [1]) hervorgebracht wird.

1) Zwenger berichtigt hierbei seine ältere Angabe über

Bei dieser Gelegenheit theilt Zwenger auch eine neue Analyse des Cholesterins mit, wodurch die früheren Angaben ihre Bestätigung erhalten.

Sthamer[1]) hat zwei Gallensteine beschrieben und quantitativ analysirt. Gallensteine.

Wöhler[2]) hat angegeben, dass Allantoin aus Kalbsurin vortheilhaft dargestellt werden, und dass man aus dem Inhalt einer einzigen Harnblase mehrere Grammen davon erhalten kann. Lässt man den in gelinder Wärme bis zur Syrupconsistenz verdunsteten Harn einige Tage lang ruhig stehen, so schiesst daraus das Allantoin an, aber gemengt mit vieler Ammoniak-freier phosphorsaurer Talkerde, und einem gelatinösen Körper, der hauptsächlich von harnsaurer Talkerde, ausgemacht wird. Verdünnt man nun mit Wasser und giesst man die Lösung mit dem gelatinösen Niederschlage von den Krystallen ab, so kann aus diesem das Allantoin mit siedendem Wasser ausgezogen werden, während die phosphorsaure Talkerde ungelöst bleibt. Wird dann die warme Lösung mit Thierkohle und einigen Tropfen Salzsäure (um die geringe Quantität von aufgelöster phosphorsaurer Talkerde aufgelöst zu erhalten) vermischt, digerirt und nun siedend filtrirt, so schiesst daraus das Allantoin beim Erkalten an. Dass dieses Allantoin aus Kalbsharn dieselbe Zusammensetzung hat, wie das aus der Allantois-Flüssigkeit und aus Harnsäure bereitete, nämlich = $C^8H^6N^4O^6$, hat Wöhler nicht allein durch eine Elementar-Analyse dargelegt, sondern auch Allantoin.

---

das Verhalten des βCholesterilins zu Aether, indem er nun angibt, dass es sich darin sehr schwierig auflöst, selbst in der Wärme.

1) Archiv der Pharm. LIX, 161.

2) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 229.

durch die Bestimmung des Gehalts an Silber in der Verbindung, welche das Allantoin mit Silberoxyd eingeht, und welche Verbindung er nach dem Trocknen bei + 100° aus $\dot{A}gC^8H^5N^4O^5$ zusammengesetzt fand. Das Allantoin aus dem Kalbsharn krystallisirt etwas anders wie das aus der Allantois-Flüssigkeit, denn während das letztere in wohl ausgebildeten und isolirten Krystallen mit regelmässigen Endflächen anschiesst, wird das erstere in dünnen, büschelförmig zusammen gewachsenen Krystallen erhalten, welche selten einige Endflächen haben. Diese Verschiedenheit rührt von einer geringen und unwägbaren Quantität von einem eingemengten fremden Körper her, von dem das Allantoin jedoch befreit werden kann, wenn man es aus seiner Verbindung mit Silberoxyd durch Salzsäure abscheidet, und ist es auf diese Weise gereinigt worden, so krystallisirt es eben so wie das andere. Der Harn von 3—4 Wochen alten Kälbern reagirt auch nach dem Verdunsten sehr sauer, was bekanntlich nicht mehr der Fall ist, wenn diese Thiere von vegetabilischer Nahrung zu leben angefangen haben. Dieser Kalbsharn scheint Harnstoff und Harnsäure in derselben Quantität zu enthalten, wie der Harn von Menschen. Nach der Abscheidung des Harnstoffs durch Salpetersäure setzt sich noch eine geringe Menge von einem blauen Pulver ab. Der Harn von jungen Kälbern scheint viel phosphorsaure Talkerde und Chlorkalium, aber wenig Chlornatrium zu enthalten. Hippursäure konnte dagegen nicht darin entdeckt werden, während sich in dem an Hippursäure reichen Harn von Kühen kein Allantoin findet.

Hippursäure in Ochsenblut. Verdeil und Dollfus[1]) geben an, dass sie Hippursäure im Ochsenblute gefunden hätten.

1) Compt. rend. XXIX, 789.

Phosphorsaures Natron-Ammoniumoxyd in Guano.

Herapath [1]) hat in dem afrikanischen Guano ein gelbbraunes Salz gefunden, welches er als ein Mineral betrachtet und *Sterkorit* genannt hat. Es bildet blättrige Krystalle und kleine Klumpen, hat 1,615 specif. Gewicht, und wurde bei der Analyse so zusammengesetzt gefunden, dass es durch die Formel $(\dot{Na} + \dot{Am} + \dot{\bar{H}})\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}} + 8\dot{\bar{H}}$ ausgedrückt wird. Es enthält jedoch auch geringe Einmengungen von kohlensaurer Talkerde, Kalkerde, phosphorsaurem Kalk und Organisches.

Herapath hat ferner die schon früher gemachte Angabe über das Vorkommen von neutralem phosphorsauren Ammoniumoxyd im Guano bestätigt.

Guanin in Spinnen-Excrementen.

Gorup-Besanez und Will [2]) haben die Excremente der Kreuzspinne (Epeira Diadema) untersucht und es dabei wahrscheinlich gemacht, dass Guanin darin ein wesentlicher Bestandtheil ist und den grössten Theil davon ausmacht.

Zusammensetzung der Knochen.

Heintz [3]) hat mit aller der Schärfe, welche die Wissenschaft gegenwärtig ihren Untersuchungen zu geben vermag, die Knochen einer analytischen Prüfung unterworfen, hauptsächlich in der Absicht, um das wechselseitige Verhältniss zwischen den unorganischen Bestandtheilen zu erforschen. Nachdem er die Knochen mehrere Male mit kaltem Wasser behandelt hatte, um möglicherweise vorhandene alkalische Salze auszuziehen, und nachdem er durch besondere Versuche erkannt hatte, dass sie nicht die geringste Spur von schwefelsauren Salzen oder Chlorverbindungen enthalten, fand er in 100 Theilen

---

1) Chem. Soc. Quat. Journ. II, 70.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX, 117.
3) Poggend. Ann. LXXVII, 267.

	Ochsenknochen.	Schaafknochen.	Menschenknochen. a.	b.
Kalkerde	37,46	40,00	37,89	37,51
Talkerde	0,97	0,74	0,57	0,56
Phosphorsäure	27,89	29,64	28,27	28,00
Kohlensäure	3,10	3,08	2,80	2,81
Organisches, Fluor und Wasser	30,58	26,54	30,47	31,12.

Mit der Annahme, dass sich die Kohlensäure darin mit Kalk verbunden und die Phosphorsäure mit Kalk und mit Talkerde zu Verbindungen vereinigt hat, welche durch die Formel $\dot{r}^3\ddot{\overline{P}}$ ausgedrückt werden, können diese Resultate auf folgende Weise zusammengestellt werden:

	Ochsenknochen	Schaafknochen	Menschenknochen a	b
Kohlensaure Kalkerde	7,07	7,00	6,36	6,39
Phosphorsaure Talkerde, $\dot{M}g^3\ddot{\overline{P}}$	2,09	1,59	1,23	1,23
Phosphorsaure Kalkerde, $\dot{C}a^3\ddot{\overline{P}}$	58,30	62,70	60,13	59,67
Kalkerde	1,96	2,17	1,81	1,62
Organisches u. s. w.	30,58	26,54	30,47	31,11

woraus folgen würde, dass scheinbar ein Ueberschuss von Basen in den Knochen vorhanden sey. Da aber Heintz nicht allein die ältere Angabe bestätigt gefunden hat, nach welcher die Knochen auch Fluor enthalten, sondern auch durch eine besondere Untersuchung fand, dass der Gehalt an Fluor in Menschenknochen 1,0 Procent beträgt, ungeachtet eine solche Bestimmung nothwendig ein zu niedriges Resultat geben muss, so hält er es für am sichersten anzunehmen, dass die in den angeführten Uebersichten aufgestellte freie Kalkerde in Gestalt von einer äquivalenten Gewichtsmenge Fluorcalcium darin enthalten

sey. Wenn nun mit einer solchen Voraussetzung die gefundenen organischen Bestandtheile, abgesehen von den organischen Körpern, berechnet werden, so erhält man folgende Procente davon:

	Ochsenknochen	Schaafknochen	Menschenknochen a	Menschenknochen b
$Ca\ddot{C}$	10,07	9,42	9,06	9,19
$\dot{M}g^{3}\dddot{P}$	2,98	2,15	1,75	1,74
$\dot{C}a^{3}\dddot{P}$	83,07	84,39	85,62	85,83
CaFl	3,88	4,05	3,57	3,24.

Unorganische Stoffe im Fleisch.

Keller[1]) hat eine Untersuchung der unorganischen Bestandtheile im Fleisch vorgenommen, wobei er die davon in Wasser löslichen und die darin unlöslichen Theile besonders untersuchte, und er hat daraus folgende allgemeine Schlüsse gezogen: Mit siedendem Wasser kann man nahe zu $\frac{4}{5}$ von dem im Fleisch vorkommenden Salzen ausziehen, und das Wasser löst nicht allein einen Theil von dem darin enthaltenen phosphorsauren Erden sondern auch Eisenoxyd mit auf. Der mit Wasser ausgekochte Rückstand von dem Fleich enthält eine bedeutende Menge von phosphorsaurem Alkali, wiewohl die phosphorsauren Erden vorwaltend sind. In den phosphorsauren Salzen des Fleisches sind 2 Atome Base mit 1 Atom Phosphorsäure verbunden.

Flüchtige Säuren im Fleisch.

Bei Versuchen, aus dem Fleisch nach Liebig's Methode Kreatin und Kreatinin darzustellen, hat Scherer[2]) gefunden, dass die mit Barytwasser gesättigte Mutterlauge, aus welcher das Kreatin angeschossen ist, mehrere flüchtige Säuren enthält. Er hat dabei zwar nur sicher das Vorhandenseyn von Essigsäure

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 91.
2) Das. LXIX, 196.

dargelegt, aber es zugleich auch wahrscheinlich gemacht, dass das Fleischextract ausserdem noch Ameisensäure und Buttersäure enthält.

Arterienhaut. Schulze[2]) hat sich mit der chemischen Untersuchung der Arterienhaut beschäftigt. Als er die mittelste Arterienhaut der Carotis von einem Ochsen zuerst mit kaltem und darauf mit + 40° warmem Wasser behandelte, bekam er ein schwach alkalisches klares Extract, welches sich beim Erhitzen bis zum Sieden nicht trübte, welches aber mit Essigsäure einen bedeutenden Niederschlag gab, der sich in überschüssiger Essigsäure wieder auflöste, und dann durch Kaliumeisencyanür wieder niedergeschlagen wurde. Wurde der durch Essigsäure entstandene Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat zum Kochen erhitzt, so schied sich eine geringe Menge von coagulirtem Eiweiss ab, und dann wurde die Flüssigkeit nicht mehr durch Kaliumeisencyanür gefällt. Der durch Essigsäure gebildete Niederschlag stimmte in seinen Reactions-Verhältnissen mit Casein überein. Die Aorta des Ochsens, die Arterien, Carotis, Aorta und Femoralis des Menschen enthalten ebenfalls Casein. Bei der Analyse der Arterienhaut von der Carotis und Aorta thoracica zeigte sie sich in 100 Theilen zusammengesetzt aus:

	Carotis			Aorta thoracica	
	a	b	c	a	b
Wasser	69,31	71,35	72,86	67,80	73,34
Feste Bestandtheile	30,69	28,65	27,14	32,20	26,66

und die festen Bestandtheile der Carotis wurden in 100 Theilen zusammengesetzt gefunden aus:

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXXI, 277.

		a	b	c
In Wasser unlöslichen Fasern	60,66	61,73	60,51	63,20
In Wasser unlöslichen Salzen	1,07			
Casein	20,98	38,27	39,49	36,80
Eiweiss	7,40			
Extractivstoff	7,43			
In Wasser lösliche Salze	2,46			

Die festen Bestandtheile der Aorta thoracica enthielten in 100 Theilen:

	a	b
In Wasser lösliche Stoffe	36,87	82,59
In Wasser unlösliche Stoffe	23,13	17,41
Das Casein davon		7,24

Zu einer Vergleichung mit dem Casein hat Schulze die gestreckten und glatten Muskelfasern, die elastischen Fasern des Ligamentum nuchae und die Zellgewebfasern untersucht, aber er hat dabei niemals, ungeachtet die beiden letzteren Casein enthalten, eine Quantität davon gefunden, welche mit der verglichen werden könnte, die in den Arterien enthalten ist. Aus der Venenhaut, welche der Arterienhaut sehr ähnlich ist, und welche dieselben eigenthümlichen contractilen Fasern enthält, kann man dagegen mit Wasser eine bedeutende Menge von Casein ausziehen. Ausserdem hat er sich überzeugt, dass sich die Arterien und Venen des Menschen, Kalbes und Schafes eben so verhalten, wie die von Ochsen.

Was die in Wasser unlöslichen Bestandtheile der contractilen Fasern der Arterien anbetrifft, so hat Schulze einen Theil von der Carotis des Ochsens $\frac{1}{4}$ Stunde lang mit Essigsäure gekocht und einen anderen Theil davon $\frac{1}{4}$ Stunde lang mit verdünnter Kalilauge bei + 50° digerirt. In der Essigsäurelösung bewirkte Kaliumeisencyanür einen reichlichen Nieder-

schlag, den er als von einem proteinartigen Körper abhängig betrachtet. Die Kalilösung gab mit Essigsäure einen reichlichen weissen Niederschlag, der beim Behandeln mit Salpetersäure gelb wurde und der sich dann auf Zusatz von Ammoniak dunkelgelb färbte, wie dieses der Fall mit xanthoproteinsaurem Ammoniumoxyd ist. Die übrig gebliebenen Fasertheile, welche von der Essigsäure und dem Kali nicht angegriffen wurden, zeigten sich unter einem Mikroscope aus sehr feinen elastischen Fäden bestehend. Hieraus zieht nun Schulz den Schluss, dass da die Zellgeweb-Fasern aus einem leimgebenden-Gewebe bestehen, die contractilen Fasern diejenigen seyn müssen, welche die Bildung des Proteinkörpers in den Lösungen von Essigsäure und Kali veranlassen.

Als Resultate seiner Versuche über den Leim des elastischen Gewebes führt Schulze an: Aus den elastischen Fasern kann nur ein reiner Leim erhalten werden, wenn man vor dem Kochen alle Zellgeweb- und proteingebenden Fasern mit Kalilauge auszieht. Die auf diese Weise erhaltene Leimlösung gelatinirt nicht, und sie wird durch Gerbsäure, Pikrinsalpetersäure, Chromsäure, welche in Chondrinlösungen Fällungen hervorbringen, nicht verändert.

Muskeln in Fett verwandelt.

Liebig[1]) hat den Fettgehalt in einer in Fett übergegangenen Muskel vom Oberschenkel eines Mannes bestimmt. Alle Muskeln desselben, mit Ausnahme derjenigen der Verdauungsorgane, schienen aus Fett zu bestehen. Da das Fett, welches durch Kochen der Muskel mit Wasser abgeschieden wurde, nicht nach dem Erkalten erstarren wollte, so wurde es auf die Weise bestimmt, dass er es mit einer bestimmten

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 343.

Gewichtsmenge Wachs zusammenschmolz. Es zeigte sich dann, dass die Muskel 49 Procent Fett enthielt.

Zucker im Eiweiss.

Bekanntlich ist angegeben worden, dass Traubenzucker in dem Eiweiss der Hühnereier vorkommen soll. **Albridge**[2]) hat nun einen weiteren Beweis dafür geliefert, indem er wirklich Traubenzucker daraus dargestellt hat, dadurch dass er das Hühnereiweiss mit Alkohol von 0,850 behandelte, die Lösung durch Erhitzen coagulirte, das erhaltene Filtrat verdunstete, den Rückstand mit Alkohol auskochte, die Lösung filtrirte und krystallisiren liess.

Milch, Gehalt an festen Stoffen.

Reiset[5]) hat die Milch von Frauen und von Kühen untersucht, und zwar in verschiedenen Zwischenräumen nach dem ersten Melken. Aus seinen Versuchen, welche tabellarisch und sehr vollständig mitgetheilt worden sind, geht hervor, dass die zuletzt bei dem Melken kommende Milch mehr feste Körper enthält, als die, welche man zuerst bekommt; inzwischen gilt dieses nur für den Fall, wo eine längere Zeit nach dem letzten Melken verstrichen ist. Denn geschieht dieses Melken alle Stunde oder noch öfterer, so ist die Milch sich ziemlich gleich. Ausserdem ist die am Ende des Melkens kommende Milch unter gewöhnlichen Umständen immer reicher an Butter, als die zuerst erhaltene. Die Variationen in den festen Stoffen, welche bei der Milch vorkommen, betreffen fast ausschliesslich die darin vorhandene Butter. Nach verzehrtem Futter ist die Milch reicher an festen Bestandtheilen als sonst. Da **Reiset** bei einem öfter wiederholten fractionirten Melken fand, dass 100 Theile Milch bis zu 8,4 Procent Butter lie-

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXXII, 319.

2) Ann. de Ch. et de Phys. XXIV, 82.

fern, aber dagegen nicht mehr als 4,5 Procent, wenn das Melken in gewöhnlicher Weise geschah, so schlägt er vor, diese auf wissenschaftlichem Wege gemachte Erfahrung in der Praxis anzuwenden, um sich eine grössere Butter-Production zu verschaffen.

Mit Blut gemischte Milch.

Marchand [1]) hat eine eigenthümliche, nach kurz vorher stattgefundenem Kalben erhaltene, mit Blut gemengte, und schwarzbraun gefärbte Kuhmilch untersucht, welche keinen Rahm absetzte, aber dagegen beim ruhigen Stehen sehr dick wurde. Sie hatte 1,0992 specifisches Gewicht bei + 15°, während das specifische Gewicht der gewöhnlichen Kuhmilch = 1,02 ist. Unter einem Mikroscop bemerkte man wohl Milchkügelchen, wiewohl in geringerer Menge als in gewöhnlicher Milch, aber sie schienen zugleich mit einem Coagulum gemengt zu seyn, worin jedoch keine Blutkügelchen entdeckt werden konnten. Beim Erwärmen dieser Milch oder durch einen Zusatz von Alkohol coagulirte dieselbe. Beim Verdunsten hinterliess die Milch einen festen Rückstand, welcher 29,24 Procent betrug, bestehend aus 1,75 Fett, 5,14 Zucker, 2,20 Casein, 15,00 Albumin, 0,20 Faserstoff, 4,95 Hämatin und anderen Stoffen. Die Kuh, welche diese Milch gab, war nicht krank, und nach einigen Wochen gab sie eine Milch, welche die gewöhnliche Beschaffenheit hatte.

Milchzuckergehalt in der Milch.

Poggiale [2]) hat eine Methode mitgetheilt, welche der von Barreswil analog ist, um Traubenzucker quantitativ zu bestimmen, zufolge der man nach der Abscheidung des Caseins und der Butter mit titrirten Lösungen den Gehalt an Milchzucker in der Milch an-

---

1) Journ. für pract. Chem. XLVII, 129.
2) Compt. rend. XXVIII, 505.

geben kann. Späterhin[1]) hat er gezeigt, dass sich diese Bestimmung des Milchzuckers mittelst Soleil's Polarisations-Saccharimeter ausführen lässt, und er hat zu dieser Bestimmungsweise eine Tabelle geliefert, worin der Zuckergehalt berechnet worden ist, je nachdem die Abweichung für das polarisirte Licht in mehrere oder wenigere Grade stattfand.

Caseïn.

Bopp[2]) giebt an, dass wenn man eine mit einer gleichen Gewichtsmenge Wasser verdünnte Milch mit Salzsäure vermischt, bis sie sich vollständig in ein voluminöses Coagulum und in eine klare gelbe Flüssigkeit getrennt hat, der Niederschlag in seinem Aeusseren ganz deutlich von dem verschieden ist, welchen Essigsäure in der Milch hervorbringt. Dieser Niederschlag wurde auf ein leinenes Seihetuch gebracht, nach dem Ablaufen wieder mit Wasser, welchem 2 — 3 Procent Salzsäure zugesetzt war, angerührt, darauf wieder auf das Seihetuch gebracht, und diese Behandlung noch einige Male wiederholt. Als darauf dieser Niederschlag mit Wasser gewaschen wurde, quoll er darin auf und er wurde darin zuletzt so geleeartig, dass er kein Wasser durchliess, weshalb er mit einer hinreichenden Menge von + 40° warmem Wasser verdünnt wurde, um ihn darin aufzulösen. In dieser Lösung in Wasser gaben sowohl Säuren als auch Alkalien einen Niederschlag und (was sich umgekehrt bei dem Niederschlag verhält, welcher durch Essigsäure in einer Caseinlösung hervorgebracht wird) dieser Niederschlag löst sich in Spiritus auf, wird aber daraus durch Aether in blendend weissen Flocken wieder abgeschieden. Der

1) Compt. rend. XXVIII, 584.
2) Ann. der Chem. und Pharm. LXIX, 16.

durch Aether gebildete Niederschlag enthält viele Salzsäure, aber diese Säure ist darin nur in geringer Menge enthalten, wenn man die Lösung des salzsauren Caseins durch kohlensaures Kali gefällt hatte. Das Casein scheint sich mit der Salzsäure in zwei Verhältnissen vereinigen zu können. Der mit kohlensaurem Kali ausgefällte Niederschlag geht leicht in Fäulniss über, während dagegen die mit Salzsäure hervorgebrachte Verbindung der Fäulniss sehr lange Zeit wiedersteht.

Einwirkung von Kali auf Casein, Fibrin und Albumin.

Bopp hat auch das Verhalten des kaustischen Kali's gegen Casein, Fibrin und Albumin studirt und gefunden, dass sie sich alle dagegen gleich verhalten. Diese Prüfung verfolgte er hauptsächlich in der Absicht, um die vortheilhafteste Methode aufzufinden, nach welcher man die dabei entstehenden Producte: Leucin und Tyrosin in grösster Menge gewinnen kann, insofern, wie es bekannt ist, auch diese Körper durch eine fortgesetzte Einwirkung von Kali wieder zerstört werden. Die vortheilhafteste Bereitungsmethode dieser Körper soll darin bestehen, dass man den getrockneten und pulverisirten Körper in einem geräumigen eisernen Gefässe allmälig mit seiner gleichen Gewichtsmenge Kalihydrat, dem vorher so viel Wasser zugesetzt ist, dass es krystallisirt, vermischt und erhitzt, indem man das verdunstende Wasser immer wieder ersetzt. Bei dieser Operation gehen Ammoniak und Wasserstoffgas weg, und man bemerkt ausserdem einen eigenthümlichen Geruch. Wenn dann die im Anfange dunkelbraune Masse eine gelbe Farbe angenommen hat, so wird die Operation unterbrochen, welche nicht länger als ½ Stunde dauern darf. Man kühlt nun die Masse mit kaltem Wasser ab, sättigt sie mit Essigsäure, filtrirt und lässt erkalten, wobei,

wenn die Operation geglückt ist, concentrisch vereinigte Nadeln von Tyrosin anschiessen. Wird die davon abfiltrirte Flüssigkeit dann weiter verdunstet, bis sich eine Krystallkruste zu zeigen anfängt, und nun mit kaltem Spiritus versetzt, so setzen sich daraus concentrisch gruppirte Blätter und Nadeln von Leucin und Tyrosin ab. Die darauf wieder filtrirte Flüssigkeit wird mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Alkohol vermischt, um schwefelsaures Kali auszufällen, nach dessen Entfernung man den Spiritus verdunstet, die überschüssige Schwefelsäure durch essigsaures Bleioxyd ausfällt und den Ueberschuss von zugesetztem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff niederschlägt. Nach weiterem Verdunsten schiesst dann wieder Leucin daraus an. Da das Tyrosin in kaltem Wasser schwer, aber in siedendem Wasser leicht löslich ist, so reinigt man es zuerst durch Umkrystallisiren mit Wasser, löst es dann, um es von einem braunfärbenden Körper zu befreien, in Salzsäure auf, behandelt die Lösung mit Thierkohle, setzt eine der Salzsäure entsprechende Quantität essigsaures Kali zu, filtrirt und lässt erkalten, wobei dann das Tyrosin in Nadeln anschiesst, die durch Umkrystallisiren völlig weiss und perlmutterglänzend werden. Die Reinigung des Leucins gründet sich auf seine leichte Löslichkeit in warmem und schwere Löslichkeit in kaltem Wasser, auf seine Schwerlöslichkeit in Spiritus, grössere Löslichkeit in Essigsäure und Leichtlöslichkeit in Schwefelsäure. Aus seiner Lösung in warmem Spiritus wird daher das Kali durch Schwefelsäure abgeschieden. Von Tyrosin wird das Leucin dadurch befreit, dass man es in so viel warmem Wasser auflöst, dass sich beim Erkalten ausser dem Tyrosin nur ein geringer Theil von dem Leucin auskrystallisirt, wor-

auf man den in der Lösung zurückgebliebenen Gehalt an Tyrosin dadurch entfernt, dass man basisches essigsaures Bleioxyd oder Bleioxydhydrat zusetzt, wodurch das Tyrosin, wiewohl die Lösungen von reinem Tyrosin und Leucin nicht dadurch gefällt werden, doch niedergeschlagen wird, zusammen mit anderen färbenden Einmengungen, und wird darauf das Blei aus der Lösung durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, so erhält man eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, aus welcher beim Verdunsten das Leucin anschiesst, was nun noch mit Thierkohle behandelt und dadurch gereinigt wird.

Lässt man das in seinem Krystallwasser geschmolzene Kalihydrat nur so lange auf Casein, Fibrin oder Albumin einwirken, als noch ein Aufschäumen stattfindet, so bekommt man die ganze Quantität Leucin, aber um Tyrosin zu erhalten, muss die Einwirkung längere Zeit und so lange fortgesetzt werden, als noch eine Veränderung der Farbe vorgeht.

Einwirkung von Salzsäure und Schwefelsäure auf Casein, Fibrin und Albumin.

Bopp hat ferner gefunden, dass sowohl Leucin als auch Tyrosin gebildet werden, wenn man Casein, Fibrin und Albumin mit Salzsäure oder mit Schwefelsäure kocht, und dass das Verhalten bei dieser Behandlung im Uebrigen dasselbe ist. Uebergiesst man 1 Theil des getrockneten Körpers mit 12 Theilen Wasser und darauf mit 3 — 4 Theilen englischer Schwefelsäure, und kocht man sie in einer flachen Schale einen Tag lang, indem man das dabei verdunstende Wasser immer wieder ersetzt, oder löst man 1 Theil von dem getrockneten Körper in 4—5 Theilen concentrirter Salzsäure auf, setzt dann 3—4 Theile Schwefelsäure hinzu, und verdunstet, bis die Salzsäure ausgetrieben ist, so erhält man eine schwarzbraune Masse, aus welcher sich nach einiger Zeit

Krystalle absetzen. Wird die Masse in Wasser aufgelöst, mit Kalkmilch versetzt, wodurch Ammoniak weggeht, der schwefelsaure Kalk abfiltrirt, der überschüssige Kalk durch Schwefelsäure abgeschieden, die überschüssige Schwefelsäure wieder durch essigsaures Bleioxyd und den Ueberschuss von diesem Bleisalz endlich durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, so erhält man durch Verdunsten eine syrupartige Masse, aus welcher sich nach einiger Zeit Krystalle von Leucin und Tyrosin absetzen, die man durch 86 procentigen Spiritus von dem Syrup reinigt, welcher sich darin auflöst. Leucin und Tyrosin werden dann auf die vorhin angegebene Weise von einander getrennt. Lässt man die Lösung des Syrups in Alkohol mehrere Monate lang ruhig stehen, so setzen sich daraus Gruppen von Krystallen ab, welche durch rasches Zerrühren und Behandeln mit kaltem Wasser ziemlich von der übrigen Masse gereinigt werden können. Sie sind dann ein Gemenge von Leucin, etwas Tyrosin und einem dem Tyrosin ähnlichen Körper, welcher letztere dem Leucin in der Eigenschaft ähnlich ist, dass er sich ohne Rückstand sublimiren lässt zu baumwolleähnlichen Flocken, und dem Tyrosin in der Schwerlöslichkeit in Wasser sich ähnlich verhält, aber er unterscheidet sich von beiden durch seine Leichtlöslichkeit in absolutem Alkohol, und dadurch, dass er in Salzsäure und Kali fast unlöslich ist. Ausserdem krystallisirt er nicht in perlmutterglänzenden Blättern, wie Leucin, oder in perlmutterglänzenden Nadeln, wie Tyrosin, sondern in glanzlosen Nadeln.

Fäulniss-Producte von Casein, Fibrin und Albumin. Vermischt man Albumin, Fibrin oder Casein mit seiner 40 — 50fachen Gewichtsmenge Wasser, und setzt man sie damit einige Wochen lang dem Zutritt

der Luft aus, bei einer Temperatur von einigen 20 Graden, so gehen sie in Fäulniss über, und sie verlieren dabei ihre früheren Eigenschaften, wobei für Fibrin das eigenthümliche, wiewohl mit dem Casein und Albumin gemeinschaftliche Phänomen eintritt, dass es sich nach einigen Tagen auflöst und dass die Lösung dann einen coagulirbaren Körper enthält. Setzt man Kalkmilch zu der gefaulten Flüssigkeit, so entwickelt sich Ammoniak, und wird dann die filtrirte Flüssigkeit destillirt, so entwickelt sich derselbe Geruch, wie wenn der behandelte Körper mit Kali geschmolzen wird, und dieser Geruch, welcher bei einer Rectification über Phosphorsäure mit dem Wasser übergeht, kann aus diesem mit Aether ausgezogen werden. Lässt man dann die Aetherlösung auf einem Uhrglase verdunsten, so bleibt ein Krystallanflug, welcher stark und höchst angenehm riecht. Salzsäure und Schwefelsäure lösen diesen Krystallanflug auf, die Lösung ist braunroth, aber durch Kali kann dann der Geruch nicht wieder hervorgerufen werden, sondern es entwickelt sich nun dadurch ein Geruch, welcher dem Anilin ähnlich ist, woraus hervorgeht, dass der Körper eine Veränderung erfahren hat. Die in der Retorte zurückgebliebene kalkhaltige Flüssigkeit wird mit einem geringen Ueberschuss an Schwefelsäure und einer hinreichenden Menge Wasser versetzt, um die vorhandenen flüchtigen Säuren: Valeriansäure, Buttersäure u. s. w. aufgelöst zu erhalten, welche dabei frei gemacht werden. Nachdem dann der gebildete Gyps abfiltrirt worden ist, werden diese Säuren abdestillirt, und die Lösung mit essigsaurem Bleioxyd ausgefällt, wodurch ein pflasterähnlicher Niederschlag gebildet wird, welcher nach einiger Zeit erhärtet. Er wird dann pulverisirt, mit Wasser angerührt, und durch

Schwefelwasserstoff zersetzt, wodurch man eine Flüssigkeit erhält, aus welcher sich beim Verdunsten eine ölartige Säure und ausserdem eine der Benzoesäure ähnliche Säure absetzt. Wird die ölartige Säure abgeschieden und die Lösung weiter verdunstet, so erhält man eine syrupartige Masse, welche in der Ruhe Krystalle von Leucin absetzt, welches dann auf bekannte Weise gereinigt werden kann. Wird die von den Leucin-Krystallen abfiltrirte spiritushaltige Flüssigkeit verdunstet, und der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt, so scheidet sich noch mehr Leucin ab, und wird die wiederum davon abgeschiedene Flüssigkeit mit Aether vermischt, so scheidet sich eine butterartige Masse ab, während ein fettartiger Körper und etwas von den oben angeführten ölartigen Säuren aufgelöst bleiben. Diese butterartige Masse löst Kalk, Baryt und Bleioxyd auf, und giebt Tyrosin, wenn man sie mit Salzsäure oder Schwefelsäure behandelt, wobei aber auch ein brauner Körper entsteht. Kocht man nämlich die syrupartige Masse so lange mit Schwefelsäure, bis sie durch den Einfluss der Luft braun geworden ist, fällt darauf die Schwefelsäure und den braunen Körper mit essigsaurem Bleioxyd, und aus der abfiltrirten Flüssigkeit wiederum das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff, so giebt die filtrirte Flüssigkeit beim Verdunsten Krystalle von Tyrosin, welche dann auf die vorhin angegebene Weise gereinigt werden können.

Identität des Fibrins im Thier- und Pflanzenreich.

Keller[1]) hat die Oxydations-Producte untersucht, welche durch Behandlung von Kleie mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Braunstein gebildet werden, und er hat dadurch einen Beitrag zu der An-

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXXII, 24.

nahme geliefert, dass die Schwefel- und Stickstoff-haltigen Bestandtheile der Thier- und Pflanzenkörper mit einander identisch sind. Man vermischt 2 Pfund concentrirter Schwefelsäure mit so viel frisch bereiteter Weizenkleie als sie ohne Schwärzung lösen können, setzt darauf nur so viel Wasser zu, dass noch keine Abscheidung des Aufgelösten stattfindet. Zu dieser Mischung setzt man dann 2½ bis 3 Pfund Braunstein und unterwirft sie dann der Destillation. Das dabei Uebergehende wurde condensirt und auf eine solche Weise untersucht, dass er pulverisirte Kreide zusetzte und wieder destillirte. Darauf wurde das neue Destillat für sich und anderseits der Rückstand in der Retorte von Kalksalzen allein untersucht.

Die Kalksalze wurden zuerst in Natronsalze verwandelt, dadurch, dass er die Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron ausfällte, und das so dargestellte Natronsalz wurde mit Schwefelsäure destillirt. Das hierbei erhaltene Destillat wurde bis zu $\frac{1}{10}$ mit kohlensaurem Natron gesättigt und aufs Neue destillirt, wobei als Rückstand ein in Nadeln krystallisirtes Natronsalz blieb, dessen Säure sich bei einer genaueren Untersuchung ihrer Salze mit Silberoxyd und Bleioxyd als Ameisensäure herausstellte. Das Destillat, welches dieses ameisensaure Natron zurückgelassen hatte, wurde mit eben so vielem kohlensaurem Natron versetzt, als das angeführte Natronsalz enthielt, und dieses Gemisch von Neuem destillirt, wobei der Rückstand II erhalten wurde, und auf diese Weise wurde die Operation 10 Mal wiederholt und dadurch 10 Rückstände von Natronsalzen erhalten, welche alle der Reihe nach studirt wurden, wobei es sich zeigte, dass sie entweder ameisensaures, essigsaures, metacetonsaures, valeriansaures und capronsaures (?) Na-

tron waren, oder dass sie Gemische von diesen Salzen einer Säure mit dem niedrigeren und einer mit dem nächsten höheren Atomgewicht waren.

Die von den Kalksalzen abdestillirte Flüssigkeit wurde durch wiederholte Rectificationen concentrirt, bis eine milchige Flüssigkeit erhalten worden war, auf welcher eine gelb gefärbte Schicht schwamm. Sie besass dann alle Eigenschaften eines Aldehyds: mit concentrirter Kalilauge gab sie ein Harz, mit einer Silberlösung wurde Silber reducirt, und in der Luft bekam sie eine saure Reaction. Bei der Rectification derselben blieben in der Retorte schwere Oeltropfen zurück, welche stark nach Bittermandelöl rochen. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium versuchte Keller die verschiedenen Aldehyde darin durch eine fractionirte Rectification zu trennen, wobei er folgende Fractionen bekam:

Nr. 1	destillirte über zwischen	+ 23	und	40°	
Nr. 2	—	+ 40	—	60°	
Nr. 3	—	+ 60	—	80°	
Nr. 4	—	+ 80	—	100°	
Nr. 5	—	+ 100	—	120°	

Bei der Untersuchung stellten sich Nr. 1 und 2 hauptsächlich als Essigsäure-Aldehyd = $C^4H^4O^2$ heraus; Nr. 3 stimmte in allen seinen Eigenschaften mit Guckelberger's [1]) Metacetonsäure-Aldehyd wohl überein, mit Ausnahme der für ein Aldehyd sehr wesentlichen Eigenschaft, in Berührung mit Platinschwarz eine Säure hervorzubringen. Buttersäure-Aldehyd konnte nicht in dem Destillate entdeckt werden. Dagegen wurden die Destillate Nr. 4 und 5, d. h. die welche zwischen + 80° und 120° übergegangen

1) Jahresbericht XXVIII, 548.

Valeriansäure-Aldehyd. waren, von *Valeriansäure-Aldehyd* ausgemacht, denn als dieses Destillat mit Ammoniak versetzt wurde, bildete sich eine deutliche Krystallisation. Die Krystalle hatten Octaederflächen, und sie enthielten Krystallwasser, was sie beim Trocknen unter einer Luftpumpe über einem Gemenge von Salmiak und trocknem Kalihydrat jedoch allmälig verloren. Bei einer gleichzeitigen Berührung von der Luft und Platinschwarz bildete sich eine Säure, deren Silbersalz sich bei der Untersuchung als valeriansaures Silberoxyd herausstellte. Die Untersuchung sowohl des Aldehyds als auch die der Ammoniak-Verbindung gaben folgende Resultate:

	Valeriansäure-Aldehyd			Valeriansäure-Aldehyd-Ammoniak			
	Gefunden	Aeq.	Berechnet	Gefunden		Aequiv.	Berechnet
C	69,15	10	67,76	58,30	57,58	10	58,25
H	11,79	10	11,62	12,80	12,86	13	12,62
N	—	—	—	16,20	14,80	1	13,59
O	18,70	2	18,62	—	—	2	15,54

welche für den ersteren die Formel $C^{10}H^{10}O^{2}$ und für das letztere die Formel $C^{10}H^{10}O^{2} + NH^{3}$ geben.

Die öläbnlichen Tropfen, welche nach der Abdestillation der angeführten Aldehyde in der Retorte zurückbleiben, stellten sich, als sie nach der Rectification genauer geprüft wurden, als Bittermandelöl = $C^{14}H^{6}O^{2}$ heraus, welches auch als der Aldehyd der Benzoesäure angesehen werden kann.

Als der Rückstand in der Retorte nach Behandlung der Kleie mit Schwefelsäure und Braunstein, welcher grösstentheils von schwefelsaurem Manganoxydul ausgemacht wurde, mit Kalkhydrat vermischt und destillirt wurde, so entwickelte sich eine bedeutende Menge von Ammoniak, und zufolge des eigenthümlichen Ge-

ruchs, welchen das Destillat besass, vermuthet Keller, dass vielleicht eine flüchtige Base darin enthalten sey.

Hinterberger [1]) hat sich mit der Untersuchung des Ochsenhorns beschäftigt. Die Feilspäne von dem Horn wurden zuerst mit Alkohol und Aether behandelt, welche Fett, einen braunen Farbstoff und ein wenig von Salzen auszogen. Nach weiterem Behandeln mit destillirtem Wasser und Trocknen bei + 100° hinterliess das Horn beim Verbrennen 1,9 Procent Asche, und diese bestand aus Chlormagnesium, Chlornatrium, phosphorsaurem Kalk, Eisenoxyd und Kieselsäure. Ausserdem fand er in 100 Theilen von dem gereinigten Horn bei der Elementar-Analyse:

Zusammensetzung des Ochsenhorns und Verhalten desselben gegen Schwefelsäure.

Kohlenstoff	50,46	50,83
Wasserstoff	6,65	6,68
Stickstoff	16,23	—
Sauerstoff und Schwefel	26,26	—

Kocht man ½ Pfund Hornspäne 36 Stunden lang mit einem Gemisch von 2 Pfund Schwefelsäure und 6 Pfund Wasser, setzt darauf Kalkmilch im Ueberschuss hinzu, kocht wieder 24 Stunden lang, filtrirt und vermischt die Lösung mit Schwefelsäure im schwachen Ueberschuss, und fällt man darauf die Schwefelsäure mit essigsaurem Bleioxyd und den Ueberschuss von Bleisalz wiederum durch Schwefelwasserstoff aus, so erhält man eine Flüssigkeit, welche nach starkem Verdunsten Krystalle absetzt, welche dann weiter durch Auspressen, Waschen mit 80 procentigem Alkohol, wenig Wasser und Kalilauge gereinigt werden können. Man kocht sie darauf mit ein wenig kohlensaurem Kali, um eingemengten Kalk abzuscheiden, behandelt sie mit ein wenig Essigsäure,

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXXI, 70.

presst und löst sie in siedendem Wasser; wird diese Lösung dann mit Thierkohle behandelt, filtrirt, krystallisiren gelassen und die erhaltenen Krystalle umkrystallisirt, so erhält man sie weiss und rein. Diese Krystalle bilden sternförmig gruppirte Nadeln, sind unlöslich in Aether und absolutem Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser, aber ziemlich löslich in siedendem Wasser, und leicht löslich in Alkalien und Mineralsäuren. Bei der Analyse wurden sie zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden			Berechnet
C^{18}	59,85	59,17	59,06	50,67
H^{11}	6,25	6,23	6,25	6,08
N	7,89	7,87	—	7,73
O^{6}	—	—	—	26,52

was ausweist, dass sie derselbe Körper sind, welchen Warren de la Rue [1]) in der Cochenille gefunden hat, dass sie also von Tyrosin ausgemacht werden.

Die Quantität von Tyrosin und Leucin, welche auf die angegebene Weise erhalten wird, nimmt bis zu einem gewissen Grade mit der Zeit zu, während welcher das Kochen mit der Schwefelsäure fortgesetzt wird, und sie scheint auch bis zu einem gewissen Grade davon abhängig zu seyn, wie lange man die Masse mit der Kalkmilch kocht, indem Hinterberger dadurch, dass er das Kochen mit der Schwefelsäure nur 1 Tag lang fortsetzte und darauf das Kochen mit der Kalkmilch nur so lange unterhielt, als er eine reichliche Entwickelung von Ammoniak bemerkte, nur sehr unbedeutende Quantitäten von diesen beiden krystallisirten Körpern bekam.

Leucin und Tyrosin bilden sich auch aus dem

1) Jahresb. XXVIII, 542.

Horn durch Schmelzen mit krystallisirtem Kalihydrat, und in diesem Falle werden auch Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure gebildet.

Oxydation organischer Stoffe.

Liebig[1]) hat höchst bewunderungswerthe Ansichten über die Oxydation organischer Körper vorgelegt. Indem er dabei die ganz eigenthümliche Bildung des Sauerstoff-freien Valeronitrils durch Oxydation von Leim, Casein, Albumin und Fibrin erwähnt, erinnert er zugleich daran, wie nach Bopp (S. 568) zwei andere stickstoffhaltige Producte, nämlich Tyrosin und Leucin, sowohl durch Einwirkung von Säuren als auch Alkalien in höherer Temperatur aus Fibrin, Albumin und Casein hervorgebracht werden; wie Leucin und Glycocoll dagegen gebildet werden, wenn Säuren und Alkalien auf Leim einwirken, und wie Leucin und Tyrosin bei der Fäulniss von Albumin, Fibrin und Casein entstehen. Die Bildung dieser Körper unter den drei so ungleichen Zersetzungs-Verhältnissen scheint zu der Vermuthung zu berechtigen, dass Leucin und Tyrosin als Paarlinge in Albumin, Fibrin und Casein eintreten, und dass Glycocoll oder ein Körper, welcher durch Aufnahme der Elemente von Wasser in Glycocoll übergeht, einen Paarling in dem Leim ausmachen muss. Da nun viele von den Säuren, welche sich in ihrem Hydratzustande mit der allgemeinen Formel $2(CH^2)^2 + O^4$ zusammenfassen lassen, und da auch die Aldehyde dieser Säuren und Bittermandelöl bei der Oxydation der angeführten Thierstoffe gebildet werden, während Valeronitril und Cyanwasserstoff, ohne Einmengung von Leucin und Tyrosin, die stickstoffhaltigen Producte ausmachen, wenn man sie mit Schwefelsäure und

1) Ann. der Chem. und Pharm. LXX, 311.

Braunstein destillirt, so scheinen Albumin, Fibrin und Casein eine Gruppe von stickstoffhaltigen Verbindungen auszumachen, welche durch das Hinzutreten von Sauerstoff und den Elementen von Wasser in Ammoniak, Leucin und Tyrosin (für Leim in Glycocoll), oder in Ammoniak, Valeronitril und Blausäure, oder in organische Säuren gespalten werden. Da ferner diese Producte in einem Gemisch gebildet werden, welches ausser Braunstein oder chromsaurem Kali auch Schwefelsäure enthält, so erscheint es wahrscheinlich, dass dieselbe Spaltung auch durch die blosse Einwirkung der Säure, ohne Mitwirkung von Braunstein hervorgerufen werden müsse. Nach diesen beiden Ansichten würden Valeronitril und Buttersäure nur secundäre Producte seyn, gebildet auf Kosten der zuerst abgeschiedenen stickstoffhaltigen Producte Leucin, Tyrosin oder Glycocoll. Diese Erklärung hat sich auch in so fern bestätigt, dass Leucin, wenn man es mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein kocht, in Valeronitril und Kohlensäure zerfällt, aber mit concentrirter Schwefelsäure in Valeriansäure und in Ammoniak, so wie auch dadurch, dass Tyrosin beim Behandeln mit Schwefelsäure und Braunstein in Blausäure, Kohlensäure und Wasser zerfällt. Bei der Zersetzung des Leucins durch Bleisuperoxyd ohne Mitwirkung einer Säure bildet sich wohl nur eine Spur von Valeronitril, aber zugleich entsteht Buttersäure-Aldehyd, welcher sich mit dem zugleich entwickelten Ammoniak vereinigt und dadurch die Bildung von dem in der Vorlage krystallisirenden Buttersäure-Aldehyd-Ammoniak veranlasst. Wird aber Leucin mit Kalihydrat geschmolzen, so erhält man in niedriger Temperatur Valeriansäure, Wasserstoffgas und Ammo-

niak, aber in höherer Temperatur Buttersäure, Wasserstoffgas und Ammoniak.

Was die bei dem Oxydations-Process der Thierstoffe gebildeten stickstofffreien Producte (Säuren) anbetrifft, so betrachtet sie Liebig nicht so, wie wenn sie verschiedene in den Thierstoffen vorhandene Paarlinge auswiesen, weil man in einem solchen Fall gezwungen seyn würde, eben so viele Paarlinge anzunehmen, als verschiedene Producte entstehen. Im Vorbeigehen stellt hierüber Liebig zwar die Frage auf: ob nicht 1 Atom einer Säure aus einer höheren Ordnung (höherem Atomgewicht) durch Hinzukommen von mehr Sauerstoff sich in 2 Säuren einer niedrigeren Ordnung spalten könne, wie z. B. Buttersäure + Sauerstoff in 2 Atome Essigsäure u. s. w.? er räumt jedoch ein, dass eine solche Auffassung noch nicht durch Versuche bestätigt worden sey. Er ist daher der Ansicht, dass Kolbe's schöne Untersuchungen über die Elektrolyse der Essigsäure und Valeriansäure für die Gegenwart die alleinig wahren Erklärungen über die Bildungsweise dieser stickstofffreien Producte umfassen, wenn man nämlich Kolbe's Untersuchungen den folgenden allgemeinen Ausdruck giebt: wenn Sauerstoff zu den Elementen einer organischen Sauerstoffsäure tritt, so spaltet sie sich in Kohlensäure, welche den Sauerstoff der Säure enthält, und in einen Kohlenwasserstoff, welcher den Wasserstoff derselben enthält. In Folge der Oxydation des Kohlenwasserstoffs bildet sich dann ein Oxyd oder ein Hydrat von diesem Kohlenwasserstoff, welcher darauf, wenn Wasserstoff austritt, ein Oxyd wird, aber wenn Sauerstoff hinzukommt, eine Säure bildet, welche durch noch mehr Sauerstoff eine neue Spaltung in Kohlensäure und in einen Kohlenwasserstoff,

der einer niederen Ordnung (einfacheren Zusammensetzung) angehört, erfährt. Dieses Oxydationsgesetz, welches mit dem bis jetzt für die Bildung sauerstoffarmer organischer Säuren auf Kosten von sauerstoffreichen als gültig angesehenen im geraden Widerspruch steht, erklärt inzwischen die Bildung von Wachs, Cholesterin, Oelsäure und Margarinsäure aus Stärke und Zucker, oder von Milchsäure und Buttersäure im thierischen Organismus, weil man sich da diese Bildung nicht leicht auf eine andere Weise denken kann, als durch Austritt von Sauerstoff in Gestalt von Kohlensäure, oder von Wasserstoff in Gestalt von Wasser.

Leucin. Die Formel für das Leucin = $C^{12}H^{13}NO^{4}$, welche im vorigen Jahresberichte, S. 595, angegeben worden ist, und welche sich auf Analysen von Cahours, so wie von Laurent und Gerhardt gründet, ist von Mulder [1]) bestritten worden, indem er bei der von ihm [2]) früher aufgestellten Formel = $C^{12}H^{12}NO^{4}$ beharrt, welche sich nur durch 1 Doppelatom Wasserstoff weniger davon unterscheidet. Strecker [3]) hat daher die Frage zu entscheiden gesucht und gezeigt, dass wenn man auf gewöhnliche Weise bereitetes und gereinigtes Leucin mehrere Male nach einander mit Alkohol auskocht, ein Körper ausgezogen wird, welcher wahrscheinlich die Ursache von dem von Mulder zu niedrig gefundenen Gehalt an Wasserstoff gewesen ist. Er setzte dann einige Tropfen Ammoniak zu einer siedenden Lösung von Leucin, fügte darauf essigsaures Bleioxyd hinzu und analy-

1) Pharmac. Centralblatt, 1849, S. 488.
2) Jahresbericht XIX, 628.
3) Ann. der Chem. und Pharm. LXXII, 89.

sirte das dadurch ausgefällte Leucin-Bleioxyd nach dem Trocknen über Schwefelsäure, wobei er darin 46,3 Procent Bleioxyd und 29,3 Procent Kohlenstoff fand, wonach 1 Atom Bleioxyd 11,8 Atomen Kohlenstoff entspricht, so dass also in 1 Atom Leucin, wie bisher, 12 Atome Kohlenstoff angenommen werden können. Darauf analysirte er das Leucin, nachdem es bei + 110° getrocknet worden war, und er fand es zusammengesetzt aus:

	Gefunden		Berechnet
C^{12}	54,4	54,7	54,96
H^{13}	10,0	10,0	9,92
N	—	—	10,68
O^{4}	—	—	24,44.

Dieses Resultat entspricht also auf das Genaueste der neuen Formel $C^{12}H^{13}NO^{4}$, wogegen Mulder's Formel einen Wasserstoffgehalt von nur 9,2 Procent voraussetzt, woraus folgen würde, dass die neue Analyse 0,8 Procent Wasserstoff zu viel gegeben habe, eine Quantität, welche in einer gut ausgeführten Analyse wohl keinesweges angenommen werden kann.

Göttingen,
gedruckt in der Dieterichschen Univ.-Buchdruckerei.
Fr. W. Kästner.



